



Universidad de Valladolid



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN ENOLOGÍA,
VITICULTURA Y SOSTENIBILIDAD**

TESIS DOCTORAL:

**Caracterización de la cinética de consumo de
oxígeno de los vinos y de la relación con sus
propiedades**

Presentada por Marioli Alejandra Carrasco Quiroz
para optar al grado de
Doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por
María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez

DECLARACIÓN PERSONAL DE NO PLAGIO

Dña. Marioli Alejandra Carrasco Quiroz con NIE Y5050769-Y y pasaporte F30182010, Estudiante del Programa de Doctorado en Enología Viticultura y Sostenibilidad de la Universidad de Valladolid, como autora de este documento académico, titulado:

“Caracterización de la cinética de consumo de oxígeno de los vinos y de la relación con sus propiedades”

Presentado para la obtención del título de Doctora, DECLARO que el contenido de este trabajo es personal, y por ello no hay copia de ideas, formulaciones, citas integrales, imágenes o figuras, sacadas de cualquier artículo, memoria, trabajo o web, sin mencionar el origen tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía.

Marioli Carrasco Quiroz

En Palencia, a 04 de junio de 2024

Esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Grupo UVaMOX de la Universidad de Valladolid, Campus La Yutera, Palencia, y ha sido dirigida por los profesores María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez.

Este trabajo ha sido financiado por MINECO (proyecto AGL2017-87373-C3-2-R). MC-Q. Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) / Programa de Becas / DOCTORADO BECAS CHILE / 2019-72200424.

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

La presente Tesis Doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas científicas internacionales:

1. Carrasco-Quiroz, M.; Martínez-Gil, A. M.; Nevares, I.; Martínez-Martínez, V.; Sánchez-Gómez, R.; Del Alamo-Sanza, M. **Development of a new strategy for studying the oxygen consumption potential of wine through the grape extract evaluation.** *Foods* 2022, 11 (13). <https://doi.org/10.3390/foods11131961>.
Foods: revista 34 de 142
Categoría: Food Science & Technology
CiteScore 2022: 5,2
Cuartil: Q1
2. Carrasco-Quiroz, M.; Alamo-Sanza, M. del; Martínez-Gil, A. M.; Sánchez-Gómez, R.; Martínez-Martínez, V.; Nevares, I. **Influence of oxygen management on color and phenolics of red wines.** *Molecules* 2023, 28 (1). <https://doi.org/10.3390/molecules28010459>.
Molecules: revista 76 de 230
Categoría: Chemistry, Multidisciplinary
JCR 2023: 4,2
Cuartil: Q2
3. Carrasco-Quiroz, M.; Martínez-Gil, A. M.; Nevares, I.; Del Alamo-Sanza, M. **New System for Simultaneous Measurement of Oxygen Consumption and Changes in Wine Color.** *Molecules.* 2023, 29 (1):231. <https://doi.org/10.3390/molecules29010231>
Molecules: revista 76 de 230
Categoría: Chemistry, Multidisciplinary
JCR 2023: 4,2
Cuartil: Q2

LIBROS / CAPÍTULOS DE LIBROS

1. Carrasco-Quiroz, M. **La oxigenación de vinos en las operaciones de bodega en *Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega.*** Capítulo 4. Valladolid, Ediciones Universidad de Valladolid. Primera edición, 2023, 79-87. ISBN 978-84-1320-264-8. Disponible en: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/63572>

COMUNICACIONES Y CONGRESOS

1. **Predicción de la resistencia a la oxidación del vino mediante el estudio de la cinética de consumo de oxígeno.** XV Congreso nacional de Investigación Enológica. Murcia, España, 1 al 4 de junio de 2020. Coautor de la comunicación (aceptado, congreso cancelado por Coronavirus – pandemia).
2. **Evolution of red wine aged in custom oxygenation oak wood barrels. Evolution of phenolic composition and sensorial attributes.** 8th International Macrowine Conference on Macromolecules and Secondary Metabolites of Grapevine and Wine, Macrowine 2020, Verona, Italia, 22 al 24 de junio de 2020. Coautor de la comunicación (aceptado, congreso cancelado por Coronavirus – pandemia).
3. **Wine oxygen consumption kinetics as a tool to predict wine longevity.** 8th International Macrowine Conference on Macromolecules and Secondary Metabolites of Grapevine and Wine, Macrowine 2020, Verona, Italia, 22 al 24 de junio de 2020. Coautor de la comunicación (aceptado, congreso cancelado por Coronavirus – pandemia).
4. **Optimización de una herramienta para determinar la avidéz de oxígeno de un vino mediante la cinética de consumo por sus fracciones fenólicas (FF) y efecto de la saturación con diferentes niveles de oxígeno.** Jornadas científicas de Gienol, Murcia, España, 1, 3, 8, 10, 15 de junio y 1 de julio 2021. Presentación oral on-line.
5. **Optimization of a tool to determine the oxygen avidity of a wine through the kinetics of consumption by its phenolic and aromatic fractions.** Conferencia sobre Macromoléculas y Metabolitos Secundarios de la Vid y el Vino, Macrowine Virtual, 23 al 30 de junio de 2021. Presentación poster.
6. **Cinética de consumo de oxígeno de los vinos.** E.T.S. Ingenierías Agrarias de Palencia, Universidad de Valladolid, 28 junio de 2021. Presentación oral on line.
7. **Efecto del consumo de oxígeno en las características cromáticas del vino.** XV Congreso Nacional de Investigación Enológica (GIENOL 2022), Murcia, España, 23 al 26 de mayo de 2022. Comunicación en poster.
8. **Oxidability of wines made from Spanish minority grape varieties.** II International Congress on Grapevine and Wine Sciences (2ICGWS), Logroño, La Rioja, España, 8 al 10 de noviembre de 2023. Comunicación en poster.

A mi madre (mi Nine) por su amor, cariño y dedicación infinitas. Por tener siempre una palabra de apoyo que hace que no haya distancia entre nosotras.

A mis tatas, que están y estarán siempre en mi corazón.

A mi familia, padrinos, tíos, primas-hermanas y sobrinos.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas e instituciones. En primer lugar, quiero agradecer a mis profesores Dra. María del Álamo Sanza y Dr. Ignacio Nevares Domínguez, por su labor como tutores durante todo el desarrollo de este trabajo, quienes han demostrado no solo un gran conocimiento en el área de trabajo, sino también una comprensión y empatía para y conmigo, que han permitido que este trabajo hubiese terminado. Al Grupo UVaMOX, donde cada uno de sus integrantes han sido fundamentales en mi trabajo.

Agradezco a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) de Chile, por otorgarme la beca que me ha permitido desarrollar y llevar a cabo mis estudios de doctorado. Esta beca fue concebida el año 2019 a través del Programa de Becas, Doctorado Becas Chile, 2019-72200424. Agradezco también al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), quien financió el proyecto sobre el cual se desarrolló el trabajo de esta tesis doctoral (proyecto AGL2017-87373-C3-2-R).

Agradezco también al Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología (LAAE) de la Universidad de Zaragoza, por suministrar los extractos de uva con los que se trabajó en dos artículos dentro del desarrollo de esta tesis doctoral.

Quiero agradecer especialmente a personas que fueron fundamentales en este desafío. A María Asensio, por todas esas horas de compañía y ayuda en el laboratorio, además de nuestras conversaciones y risas. A Rosario Sánchez, por decirme “hazte la vida fácil” y animarme desde el comienzo. A Víctor, por su gran paciencia con mis preguntas. A Ana María, porque esto no hubiese sido posible gracias a su ayuda y apoyo. A Rubén, por animarme siempre.

Gracias a Álvaro y su familia, por el ánimo que me han dado, el apoyo y porque me han hecho sentir parte de la familia.

Agradezco a mi vecina Pilar y las lindas amistades que he tenido en este camino, porque me han hecho los días, meses y años más llevaderos, por el cariño, las enseñanzas y la compañía.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	21
2. INTRODUCCIÓN.....	25
2.1 <i>El color en el vino</i>	26
2.1.1 Los compuestos fenólicos	26
2.1.2 Copigmentación	27
2.1.3 Color y compuestos asociados	29
2.2 <i>El oxígeno en el vino</i>	30
2.2.1 Medida del oxígeno en el vino	33
2.2.2 Tecnologías para medir el oxígeno en el vino	34
2.2.3 Sensores electroquímicos	35
2.2.4 Sensores luminiscentes	38
2.3 <i>Parámetros que afectan a la medida del oxígeno</i>	41
2.3.1 Fenoles	42
2.3.2 Azúcares	50
2.3.3 Etanol.....	50
2.3.4 Temperatura y presión	51
2.4 <i>Exposición del vino al oxígeno durante las operaciones en bodega</i>	53
2.4.1 Transporte de uvas y vino	54
2.4.2 Estrujado y prensado	55
2.4.3 Traslados	55
2.4.4 Filtración	57
2.4.5 Centrifugación	58
2.4.6 Estabilización tartárica	58
2.4.7 Maduración del vino en bodega y botella	59
2.5 <i>Parámetros que afectan al consumo de oxígeno</i>	61
2.5.1 Dióxido de azufre (SO ₂).....	61
2.5.2 pH.....	63
2.5.3 Metales (hierro, cobre y manganeso).....	65
2.5.4 Acetaldehído.....	68
2.6 <i>Justificación y relevancia de las aportaciones</i>	68
3. OBJETIVOS.....	71
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	75
4.1 <i>Elaboración de extractos de uva</i>	76
4.2 <i>Reconstitución de los extractos</i>	77
4.3 <i>Saturación con aire</i>	77
4.4 <i>Saturación con niveles controlados de oxígeno</i>	78
4.5 <i>Medición del consumo de oxígeno</i>	79
4.6 <i>Procesado de los datos de la curva de consumo</i>	81
4.7 <i>Parámetros de la cinética de consumo</i>	82

4.8	<i>Análisis químicos</i>	88
4.8.1	<i>Color</i>	88
4.8.2	<i>IPT</i>	89
4.8.3	<i>Capacidad antioxidante (ABTS y DPPH)</i>	90
4.8.4	<i>Antocianinas</i>	91
4.9	<i>SpectrO₂</i>	92
4.9.1	<i>Descripción del equipo</i>	93
4.9.2	<i>Puesta a punto de SpectrO₂</i>	94
4.9.2.1	<i>Estanqueidad</i>	94
4.9.2.2	<i>Repetibilidad</i>	95
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
5.1	CAPÍTULO 1	99
	<i>La oxigenación de vinos en las operaciones de bodega</i>	100
5.2	CAPÍTULO 2	113
	<i>Desarrollo de una nueva estrategia para estudiar el potencial de consumo de oxígeno del vino mediante la evaluación del extracto de uva</i>	114
5.3	CAPÍTULO 3	137
	<i>Influencia de la gestión del oxígeno sobre el color y los fenólicos de los vinos tintos</i>	138
5.4	CAPÍTULO 4	161
	<i>Nuevo sistema de medición simultánea del consumo de oxígeno y cambios de color del vino</i> ..	162
6.	CONCLUSIONES	189
7.	BIBLIOGRAFÍA	193

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Complejos de copigmentación prototípicos.....	27
Figura 2. Mecanismo de copigmentación	28
Figura 3. Equilibrio de los antocianos en función del pH del vino	29
Figura 4. Esquema sonda polarográfica. Electrodo tipo Clark.....	36
Figura 5. Esquema de un sensor de oxígeno	38
Figura 6. Método óptico por luminiscencia	40
Figura 7. Amortiguación dinámica de la fluorescencia por el oxígeno.....	41
Figura 8. Clasificación de los compuestos fenólicos	42
Figura 9. Ejemplos de ácidos benzoicos	43
Figura 10. Ejemplos de ácidos cinámicos	44
Figura 11. Ejemplos de estilbenos.....	45
Figura 12. Estructura química de la quercetina.....	46
Figura 13. Estructura flavononoles	46
Figura 14. Flavona (2-fenilcromen-4-ona).....	46
Figura 15. Estructura química de antocianos mayoritarios.	47
<i>Figura 16. Estructura química de los principales flavanoles</i>	<i>48</i>
Figura 17. Formas químicas del SO ₂ en el vino.....	63
Figura 18. Variedades de uva	76
Figura 19. Extractos de uva de variedades (GEw-A, GEw-B y GEw-C).....	77
Figura 20. Procedimiento de saturación con aire	78
Figura 21. Saturación con diferentes niveles de oxígeno.....	79
Figura 22. SensorVial en placa de 24 pocillos	80
Figura 23. Programa PreSens - SDR para el registro y seguimiento del consumo de oxígeno.....	80
Figura 24. Representación gráfica de la curva de consumo de oxígeno	81
Figura 25. Representación gráfica de parámetros O _{max} , O _{min} , ΔO _{max_min} y t _{o_min}	83
Figura 26. Representación gráfica de parámetro O _{mid}	83
Figura 27. Representación gráfica de parámetro O _{int} y t _{o_int}	84
Figura 28. Representación gráfica de parámetros O ₁₀ , O ₁₀ , ΔO _{90_10} , t _{o_90} y t _{o_10}	85
Figura 29. Representación gráfica de parámetro Δt _{o_90_10}	85
Figura 30. Representación gráfica de parámetro A _{max_min}	86
Figura 31. Representación gráfica de parámetro AO _{max_min}	86
Figura 32. Representación gráfica de parámetro A _{90_10}	87
Figura 33. Representación gráfica de parámetro AO _{90_10}	87
Figura 34. Espectrofotómetro UV/vis LAMBDA 25 de PerkinElmer	89
Figura 35. Diluciones para IPT	89
Figura 36. Detalle del ensayo ABTS	90
Figura 37. Detalle del ensayo de DPPH.....	91
Figura 38. Destalles del equipo SpectrO ₂	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solubilidad del oxígeno según la temperatura.....	51
Tabla 2. Tiempo de consumo de oxígeno tras saturación con aire con respecto a la temperatura. ..	52

1. RESUMEN

La exposición del vino al oxígeno es uno de los aspectos más importantes a controlar durante todo el proceso de vinificación, crianza y posterior guarda en botella. Esta exposición puede darse de forma natural y al mismo tiempo descontrolada durante las diversas etapas de su elaboración, desde la recolección de la uva, despalillado, estrujado, prensado, procedimientos de remontado, trasiego, etc., o bien puede ser una adición controlada, suministrando oxígeno en la cantidad y momento adecuado con fines específicos.

En los últimos años, diversos estudios se han realizado con el fin de mejorar o controlar la exposición del vino al oxígeno. El desarrollo y estudio del procedimiento de microoxigenación (MOX) ha generado un gran impacto en el mundo de la enología, ya que este proceso permite la adición de pequeñas y controladas cantidades de oxígeno al vino. Esta aplicación permite mejorar las características cromáticas del vino (Cano-López et al., 2008; Sánchez-Gómez et al., 2018; Sánchez-Gómez et al., 2020; Day et al., 2015; Tarko et al., 2020), mejorar la sensación en boca como el cuerpo y la astringencia (Gambutí et al., 2018; Wirth et al., 2010; Cejudo-Bustamante et al., 2011; Gómez-Plaza et al., 2011), reducir el carácter vegetal e incluso simular el envejecimiento en barrica (Cano-lópez et al., 2006; Cano-López et al., 2008; Del Álamo-Sanza et al., 2014a; Sánchez-Gómez et al., 2018; Sánchez-Gómez et al., 2020).

Generalmente, en vinos tintos la exposición al oxígeno puede mejorar sus atributos, como el color, el sabor y la astringencia (Anli et al., 2012), mientras que en vinos blancos se pueden provocar cambios en el aroma y en las características cromáticas, produciendo un oscurecimiento del color y la aparición de tonos marrones, los que representan fenómenos oxidativos que van en desmedro de la calidad final del vino.

Diferentes factores influyen durante el desarrollo de la vinificación, como la variedad, la calidad de la uva que depende del manejo realizado en campo (Rustioni et al., 2012), el momento, tipo y condiciones de vendimia, el transporte de las uvas hasta la bodega y las condiciones bajo las que se lleve a cabo la vinificación (Yan et al., 2020; Fariña et al., 2012). Todos estos factores tienen un denominador común, que es la exposición constante al oxígeno, el que está disponible de forma ilimitada e incontrolada en la gran mayoría de los casos.

Los fenómenos de oxidación que ocurren en el vino dependen de diversos factores, como la cantidad de oxígeno presente, el tiempo que el vino esté expuesto al oxígeno, la presencia de agentes protectores y su composición (Ugliano, 2013; Ferreira et al., 2015) y también de

factores externos, como la temperatura (Bakowska et al., 2003; Oliveira et al., 2015), presión atmosférica y humedad relativa del ambiente (Kliewer, 2005; Jackson y Lombard, 1993), los que sumados a la capacidad de consumir oxígeno determinan las características finales que tendrá el vino. La composición de la uva está directamente relacionada con la composición final del vino, definiendo la tasa de consumo de oxígeno, con especial importancia del contenido en compuestos fenólicos y de iones metálicos, como el hierro y el magnesio, que se comportan como catalizadores de la capacidad de consumir oxígeno (Carrasco-Quiroz et al., 2022).

El presente trabajo presenta información relevante con respecto a la exposición del vino al oxígeno en los diferentes procesos durante la vinificación. El CAPÍTULO 1 presenta los principales momentos de la elaboración del vino en los que el oxígeno se va incorporando al vino.

Se ha desarrollado un trabajo experimental, recogido en el CAPÍTULO 2, donde se realiza la optimización de un método de reconstitución de extractos de uva para predecir la capacidad de consumo de oxígeno de un vino elaborado desde un tipo uva. Se ha estudiado la influencia de determinadas características en su composición, con el fin de evaluar la cinética de consumo, conocer las características diferenciadoras de un vino que es expuesto a condiciones de saturación y predecir la capacidad de consumo de oxígeno y, por lo tanto, la capacidad de envejecimiento del futuro vino.

Esta información resulta ser una gran herramienta para ayudar en la toma de decisiones durante el proceso de vinificación y permitir al enólogo gestionar la vinificación de la mejor forma posible. A continuación, en el CAPÍTULO 3 se presenta el estudio del efecto que tiene en un vino la saturación con diferentes niveles de oxígeno y cómo influye dicha exposición en su color, su capacidad antioxidante y su contenido fenólico.

El color es uno de los principales atributos del vino, sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios que se han realizado para ver el efecto del oxígeno en el vino, la información sobre los cambios cromáticos a medida que se consume el oxígeno es escasa. El CAPÍTULO 4 presenta un equipo SpectrO₂ diseñado y desarrollado por el grupo UVaMOX que permite evaluar las modificaciones en el color del vino mientras está consumiendo oxígeno, una posibilidad muy importante, ya que, aunque hay muchos estudios centrados en la influencia del oxígeno en el color del vino, todos ellos presentan el resultado final. Este desarrollo resulta ser una herramienta muy útil, no sólo para saber cuánto oxígeno es capaz de consumir

un vino, sino también para conocer cómo dicho consumo va alterando sus características y propiedades cromáticas, atributo que se relaciona con la calidad del vino y que influye directamente en el consumidor.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 El color en el vino

El color es una de las principales características organolépticas de los vinos, ya que es lo primero que aprecia el consumidor, siendo determinante en la percepción de la calidad. Los antocianos son los principales responsables del color de los vinos tintos, aportando colores rojos y azules, los que van a depender de su estado o uniones con otras moléculas presentes en el vino (Zamora, 2003), lo que a su vez depende de diversos factores, como lo es el fenómeno de copigmentación.

Actualmente el mercado demanda vinos de gran calidad, con características como una alta concentración de taninos, pero que no resulten en una elevada astringencia, también se requiere intensidad de color, razones por las cuales el proceso de vinificación se ve exigido para obtener vinos con tales características, cuidando todo el proceso para cumplir con los requisitos del mercado. Por ejemplo, dos de las principales características que son buscadas en un vino que va a ser sometido a un proceso de envejecimiento en barrica y botella corresponden a la estabilidad del color y una elevada concentración de polifenoles.

Los antocianos son los principales responsables del color de los vinos y su cantidad en el vino depende de varios factores, como la variedad, la madurez y condiciones de la uva, el tipo de vinificación que se lleve a cabo y las prácticas realizadas, como los remontados, las levaduras usadas en fermentación, la temperatura, las condiciones de maduración y guarda del vino, entre otros.

2.1.1 Los compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos se encuentran principalmente en los hollejos y las semillas de las uvas. Su extracción se produce durante la fermentación (Casassa et al., 2019; Medina-Plaza et al., 2021).

Los flavonoles, flavononoles y flavonas son compuestos fenólicos que se encuentran en la piel de las uvas y son los responsables del color amarillo. Los flavonoles se encuentran en las semillas de las uvas y se caracterizan por formar complejos con antocianos en la copigmentación. Los antocianos se encuentran en el hollejo de la uva, dentro de las vacuolas, y son los principales responsables del color del vino, el color rojo, azul-violáceo y amarillo, incluso presentan una forma incolora, aunque esta depende del pH que tenga el vino.

Los compuestos no flavonoides corresponden a los ácidos fenólicos y los estilbenos. En el grupo de los ácidos fenólicos se encuentran los ácidos benzoicos, que se localizan en el hollejo y semillas y los ácidos cinámicos, que se encuentran en las vacuolas de las células del hollejo y la pulpa. Los estilbenos se encuentran principalmente en la piel de las uvas, aunque también en las semillas.

2.1.2 Copigmentación

La copigmentación corresponde a la asociación que ocurre entre antocianos y otros compuestos fenólicos, dando como resultado una compleja estructura que puede aumentar la intensidad del color rojo de los vinos tintos. Estas asociaciones dan lugar a estructuras de tipo “Sándwich” (Santos-Buelga, 2001) con uniones de tipo débil e interacciones hidrofóbicas (Van der Waals). La copigmentación resulta ser un mecanismo de interacciones no covalentes, lo que resulta en un apilamiento vertical en capas, como se muestra en la figura 1 y 2.

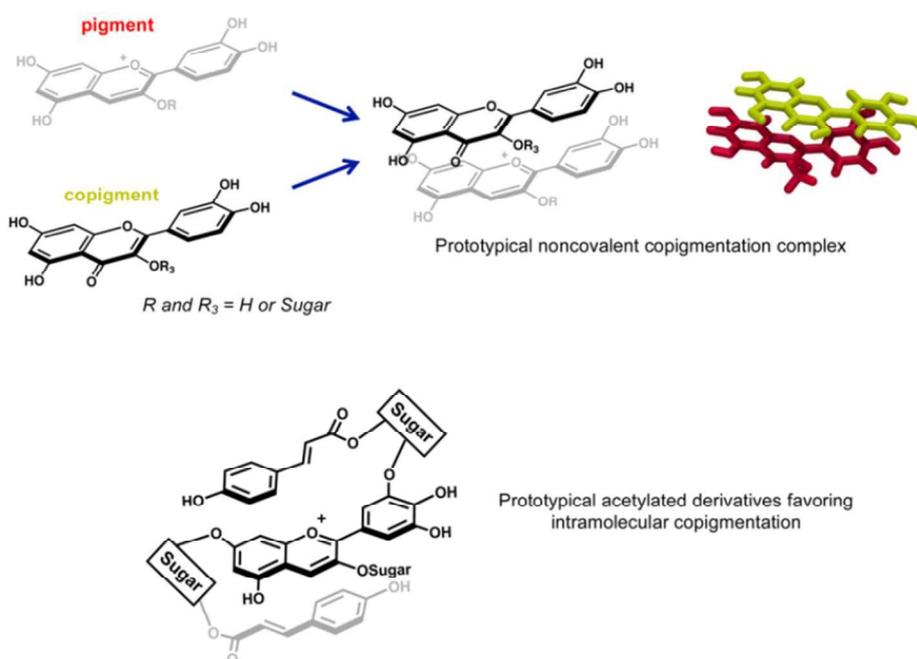


Figura 1. Complejos de copigmentación prototípicos (Trouillas et al., 2016)

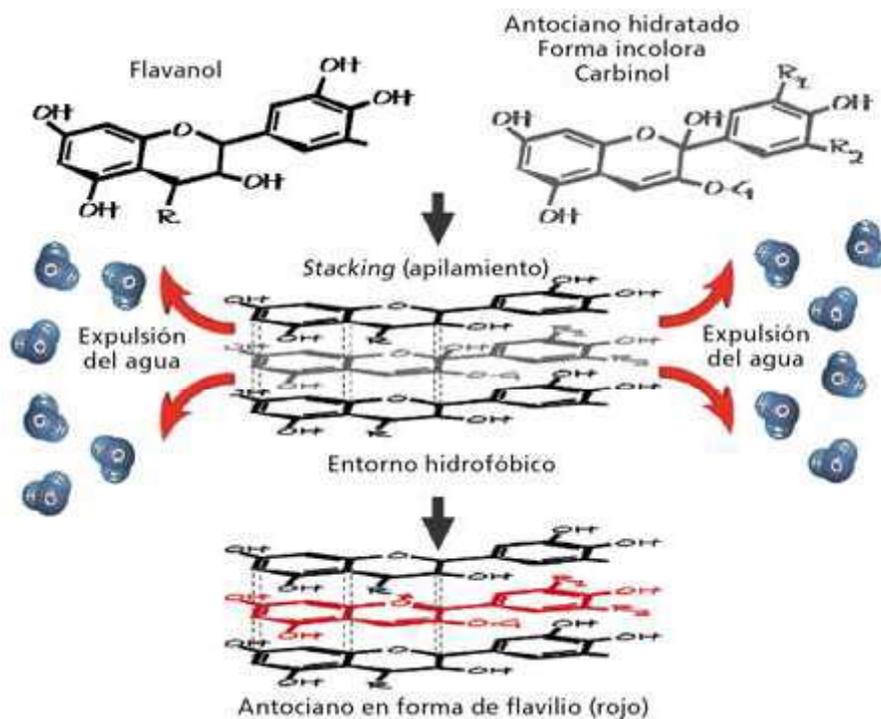


Figura 2. Mecanismo de copigmentación (Zamora, 2013)

La copigmentación se ve afectada por el pH que tenga el vino, ya que un aumento de este provoca la formación del carbinol, un compuesto incoloro. Para entender el mecanismo por el cual ocurren estos fenómenos, el catión flavilio posee una carga positiva, que generalmente se sitúa sobre el átomo de oxígeno, sin embargo, esta carga está deslocalizada en todo el heterociclo C e incluso en los ciclos adyacentes (A y B) y es la responsable de la interacción con la luz y por lo tanto de que la molécula presente un color rojo (Zamora, 2003). La presencia de agua, al aumentar el pH da lugar, mediante adición nucleófila a la neutralización de la carga positiva y la desaparición del color, mecanismo similar a la acción del bisulfito (HSO_3^-) (Glories, 1984), que produce la decoloración del vino, demostrando así que, la hidratación comporta una disminución del color (Zamora, 2003). La copigmentación puede darse por una modificación de la tonalidad de los vinos, se produce un desplazamiento, el cual puede ser hipsocrómico, que corresponde a un desplazamiento hacia valores de longitud de onda más bajos, lo que tiende a colores amarillos, o bien un desplazamiento batocrómico, que corresponde a un desplazamiento hacia valores de longitud de onda más altos, es decir, colores azules.

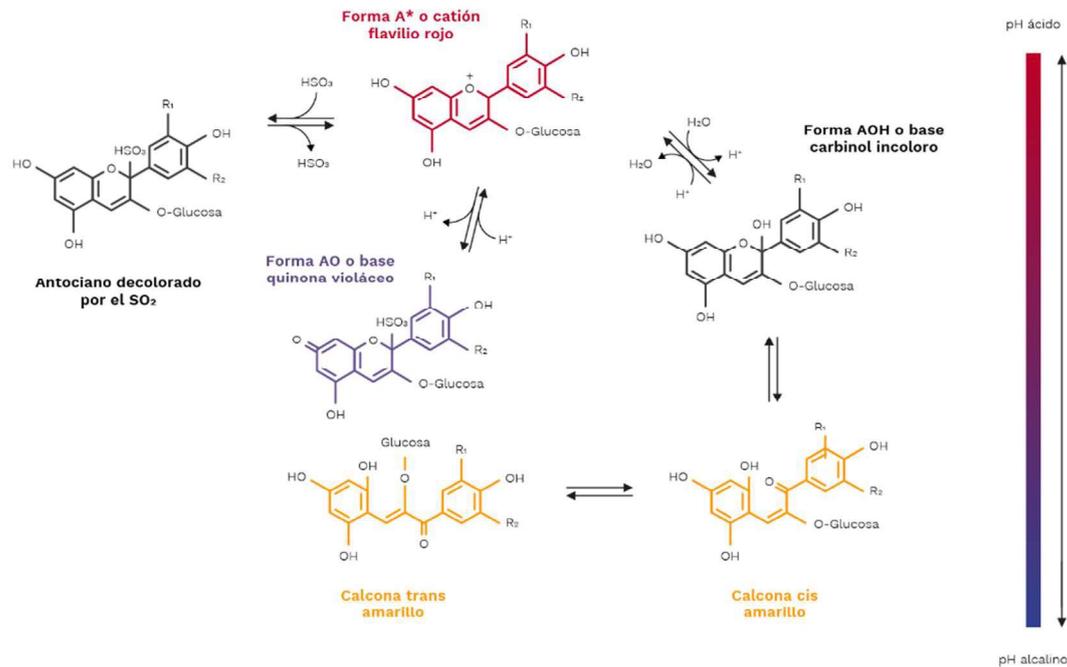


Figura 3. Equilibrio de los antocianos en función del pH del vino (Zamora, 2013)

2.1.3 Color y compuestos asociados

El color en el vino varía significativamente debido a la variedad de uva. En los vinos blancos el color puede variar de amarillo claro hasta incluso dorado o marrón. Un aumento de las tonalidades amarillas en los vinos blancos puede deberse al contacto con el oxígeno debido a la oxidación de moléculas fenólicas y sus correspondientes quinonas. En el caso de los vinos tintos, este aumento de tonalidades amarillas puede ser el resultado de la polimerización de flavonoides, formando pigmentos marrones, o bien a la oxidación del ácido tartárico y ascórbico, que reacciona con los flavanoles, formando compuestos incoloros que por oxidación se convierten en pigmentos de color marrón amarillento (Laurie et al., 2006; Oliveira et al., 2011; du Toit et al., 2017; Tarko et al., 2020).

Las antocianinas monoméricas, específicamente la cis y trans chalcona, presentan una coloración amarillo-naranja, considerando que el pH del vino interviene en el estado en que se encuentren las antocianinas. Unidas a bisulfito, pueden ser incoloras, al catión flavilium, pueden presentar un color rojo, la unión a una base quinoidal, de color azul y unidos a una pseudobase hemiacetal o carbinol, incoloro.

Las pinotinas presentan un color rojo anaranjado, al igual que las hidroxifenilpiranoantocianinas. Las portisinas presentan colores violetas azulados y las

oxovitisinas tienen un color amarillo (He et al., 2010; Cheng et al., 2023). Las sales de xantilio presentan un color amarillo (Es-Safi et al., 1999a) Las metilpiranoantocianinas provocan un cambio un cambio hispcrómico de las antocianinas originales, lo que produce un cambio hacia los tonos naranjas (Cheng et al., 2023). Los dímeros de piranoantocianina presentan un color azul turquesa (Oliveira et al., 2010).

La condensación de antocianinas con etanal produce compuestos rojos del tipo antocianina-etil-antocianina, los que se caracterizan por no ser estables y pueden sufrir reacciones adicionales con malvidina 3-glucosido, formando pigmentos de color naranja, o bien reaccionando con caboxipireno-malvidin-3-glucosido, formando un pigmento azul. Compuestos polimerizados como tanino-etil-antocianina presentan un pigmento de color rojo o del tipo antocianina-etil-antocianina de color púrpura.

Los vinos jóvenes se caracterizan por presentar un color rojo-violáceo, el cual va cambiando hacia rojo-teja con el envejecimiento del vino, cambio que se atribuye a la progresiva formación de nuevos pigmentos (Sánchez-Iglesias et al., 2009; Puértolas et al., 2010; Monagas et al., 2005). El color rojo-teja de los vinos envejecidos se debe principalmente a pigmentos poliméricos y piranoantocianos, junto también a antocianos libres residuales. Los pigmentos poliméricos se forman por reacciones de condensación de los antocianos con compuestos polifenólicos, como lo son los flavonoles, formando aductos antociano-flavanol, los que pueden ser formados por condensación de forma directa, llamada unión interflavanol, o de forma indirecta a través de puentes de etilo formados por acetaldehído. Los piranoantocianos son el resultado de una cicloadición de antocianos con metabolitos secundarios, provenientes del metabolismo secundario de la fermentación, como el ácido pirúvico (vitisinas tipo-A) (Sun et al., 2008), el acetaldehído (vitisina tipo-B), vinilfenoles (Pérez-Magariño y Gonzalez-SanJosé, 2004) y derivados de los ácidos hidroxicinámicos (Sáenz-Navajas et al., 2009). También pueden proceder de rutas oxidativas como la oxidación del etanol, que puede producir acetaldehído (Wildenradt y Singleton, 1974), o la oxidación de los ácidos tartárico, málico y láctico por radicales hidroxilos producidos en las reacciones de Fenton (Danilewicz, 2003), que pueden producir ácido pirúvico.

2.2 El oxígeno en el vino

El oxígeno es un gas incoloro e inodoro, un elemento químico abundante sobre la tierra e imprescindible para la vida de las plantas y animales. Representa el 21 % de la composición

del aire y 53.8 % de la corteza terrestre (Llesuy, 2002; Corrales y Muñoz, 2012). Este gas juega un importante rol en las características finales en el vino, por lo que debe ser controlado para obtener el tipo de vino deseado.

Las uvas y el vino están en contacto con el oxígeno durante todo el proceso de elaboración, desde la vendimia de la uva en las parcelas hasta etapas posteriores de vinificación, durante las etapas de bombeo, trasiegos, crianza en barricas y almacenamiento (Vidal et al., 2008). Diferentes métodos son usados para proteger el mosto de los efectos nocivos del oxígeno, como es el uso de dióxido de azufre (SO₂), el que, debido a sus propiedades antioxidantes, antimicrobianas y conservantes, es crucial para asegurar la calidad del vino y minimizar los efectos negativos sobre el perfil sensorial del vino. La gestión de los niveles de SO₂ en el vino debe ser muy cuidadosa, como en el caso de los vinos blancos, como Sauvignon Blanc (Du Toit et al., 2017; Schneider, 1998; Vaimakis y Roussis, 1996), donde previene la pérdida de aromas, una característica esencial en la calidad del vino final. El glutatión también juega un rol crucial en la protección del vino contra la oxidación, ya que previene la oxidación de compuestos fenólicos, evitando que participen en reacciones de pardeamiento y en la pérdida de aromas. El oxígeno es necesario durante las diferentes etapas a lo largo del proceso de vinificación y guarda, considerando que este debe ser controlado con el fin de evitar consecuencias que vayan en desmedro de la calidad del vino final. El aporte de oxígeno de forma violenta, incontrolada o en un momento inadecuado, puede afectar negativamente la calidad del vino, sin embargo, si se realiza de forma adecuada y controlada, puede resultar beneficioso, especialmente en vinos tintos.

Como se mencionó anteriormente, la presencia y el contacto del oxígeno con el mosto y el vino durante todo el proceso de vinificación y crianza, es inevitable. Este contacto tiene por consecuencia una serie de reacciones de oxidación, condensación y polimerización en las que intervienen compuestos fenólicos y que dependen del oxígeno (Ribero-Pérez et al., 2008), siendo los polifenoles, los que se oxidan con mayor facilidad (Oliveira et al., 2011, Singleton, 1987). Los cambios químicos y sensoriales que se producen ya sean positivos o negativos, dependen también del tipo de vino.

En el caso de los vinos tintos, la exposición al oxígeno es deseable en cierta medida, con pequeñas y controladas cantidades, ya que contribuye a características sensoriales que son deseables y mejoran la calidad final. El oxígeno es necesario para el crecimiento de las levaduras durante la fermentación (Salmón, 2006), es esencial para la síntesis de lípidos (Du

Toit et al., 2017; Rosenfeld et al., 2003), para mantener la membrana biológica de las levaduras y tolerar el etanol presente y resistir al estrés oxidativo (Vásquez et al., 2019), en la dosis adecuada puede mejorar las características organolépticas (Heras et al., 2008), estabiliza el color (Cano-López et al., 2006) y disminuye la astringencia y el amargor (Atasanova et al., 2002; Singleton, 1987). La mayor cantidad de compuestos fenólicos en estos vinos los hace más resistentes al oxígeno, contienen niveles más altos de polifenoles, como antocianinas, procianidinas y flavan-3-oles (Waterhouse y Laurie, 2006). Estos compuestos son un indicador de oxidación en el vino, mientras mayor cantidad de compuestos fenólicos, la capacidad de absorber oxígeno es mayor (Du Toit et al., 2017).

Dentro de las principales prácticas en enología para mejorar las características de los vinos, especialmente tintos y rosados, se encuentra el proceso de microoxigenación, el que consiste en la adición de pequeñas cantidades de oxígeno en la matriz del vino, con el objetivo de mejorar su perfil sensorial (Parish et al. 2000). La oxigenación del vino es una práctica enológica autorizada en el Código Internacional de Prácticas Enológicas de la OIV, que se define como la difusión de aire u oxígeno en el vino (OIV, 2012). Diversos son los factores que afectan la disolución del oxígeno en el vino, como la temperatura, presión atmosférica y la composición del vino, como el contenido de etanol y fenoles. En el vino se pueden disolver aproximadamente 6 ml/l o bien 8 mg/l de oxígeno disuelto (Singleton, 1987), considerando una temperatura ambiente de 20 °C y a presión atmosférica de 1013 hPa. Su influencia en el aroma, sabor y color del vino impulsan a querer comprender y controlar este procedimiento con el fin de obtener las características deseadas y mejorar la calidad de un vino.

En los vinos blancos en cambio, que contienen pequeñas cantidades de compuestos fenólicos (Ribereau-Gayon et al., 2000) se pueden generar efectos nocivos, que van en desmedro de la calidad final de estos vinos, generando cambios en el color, el aroma y el sabor (Sioumis et al., 2006). Además, la adición de oxígeno al vino tiene como efecto la polimerización de ciertos compuestos fenólicos, como antocianinas y flavanol, que produce la formación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Su derivado radicalario, el radical hidroxilo (HO •), es uno de los oxidantes más potentes en la química del vino, siendo responsable de la oxidación de diversos compuestos, incluido el etanol, conduciendo a la formación de acetaldehído, el que puede impactar negativamente en la calidad sensorial del vino, produciendo aromas y sabores indeseables. Forma un puente entre moléculas fenólicas y conduce reacciones de polimerización (Es-Safi et al., 1999b; Du Toit et al., 2017). Una

progresiva polimerización de los compuestos fenólicos en un vino blanco puede provocar la formación de pigmentos de color amarillo oscuro o marrón, además de provocar la pérdida de aromas afrutados en los vinos blancos (Schneider, 1998; Moenne et al., 2014). Se han llevado a cabo diversas investigaciones estudiando la degradación aromática en el vino, la que está asociada al deterioro oxidativo, con consecuencias como las mencionadas anteriormente, pérdida de aromas frutales y florales, aromas desagradables y la aparición de colores amarillentos, pardeamiento (Escudero et al., 2000; Escudero et al., 2002; Silva Ferreira et al., 2002; Silva Ferreira et al., 2003a; Silva Ferreira et al., 2003b). Debido a estos efectos es que se debe tener un control del contenido de oxígeno disuelto en el vino, ya que en general, la calidad del vino se ve perjudicada por la exposición al oxígeno (Singleton, 1987; Singleton, 2000). Sin embargo, una controlada dosis de oxígeno en un vino blanco puede mejorar las características sensoriales, como la intensidad olfativa, la complejidad, la astringencia y la redondez (Parpinello et al., 2012).

Los mecanismos de oxidación que ocurren en el vino se dividen en oxidación enzimática y oxidación no enzimática. La primera ocurre en su gran mayoría en el mosto de la uva y es una reacción rápida, la oxidación no enzimática o también llamada oxidación química, ocurre en el vino fermentado, su comienzo se da con la oxidación de los polifenoles que contienen catecol o un grupo galoilo, cuyo producto primario son las quinonas, las que pueden combinarse con algunos fenoles, tioles y aminas. En enología se usan productos como SO₂, glutatión o gases inertes, para controlar estas reacciones, siendo el más usado, el dióxido de azufre, por su acción antimicrobiana y efecto antioxidante (Ferreira et al., 2015; Carrascon et al., 2017; Arapitsas et al., 2018). Diversos son los estudios que se realizan en búsqueda de una alternativa al uso del dióxido de azufre, sin embargo, no se ha encontrado una opción que pueda mejorar su efecto.

2.2.1 Medida del oxígeno en el vino

La medida del oxígeno en el vino permite determinar las cantidades de oxígeno que se ven implicadas en los diferentes momentos del procedimiento de vinificación. Resulta ser una medida necesaria ya que tiene influencia sobre las características finales de un vino.

Realizar la medida del oxígeno disuelto en las diferentes operaciones realizadas en bodega, no es una tarea sencilla, lo cual se puede corroborar con los escasos estudios que existen sobre los niveles o cantidades de oxígeno involucrados en los diferentes procedimientos

durante la vinificación. Es esencial llevar un registro y control del oxígeno incorporado en cada operación, ya que de esta exposición van a depender sus características organolépticas, como aroma, color y sabor, o bien con el fin de corregir problemas como olores a reducción. En el caso de procedimientos donde se realice una incorporación con pequeñas y específicas dosis de oxígeno con fines específicos, es primordial llevar el control de la dosis aplicada y el momento de realización, para asegurar la calidad del vino que llega al consumidor.

La medida del oxígeno en el vino se realiza como presión parcial de oxígeno, y es una medida relativa, debiendo ajustarse a la presión y temperatura del fluido. La concentración de oxígeno en un vino se expresa en masa por volumen, es decir, mg/l, y para cantidades aún más pequeñas se mide en µg/l, para lo cual es necesario conocer la solubilidad del oxígeno en el vino. Como se verá a continuación, estas medidas pueden ser realizadas con diferentes equipos que cuentan con la tecnología necesaria para determinar la cantidad de oxígeno presente en el vino.

2.2.2 Tecnologías para medir el oxígeno en el vino

En cuanto a los procedimientos disponibles para la determinación o medición de oxígeno disuelto, se encuentran el método Winkler, el método electroquímico (electrodo de oxígeno disuelto) y el método de luminiscencia. Aunque el método de Winkler es una técnica menos usada en la industria del vino, brevemente, esta consiste en la adición de reactivos al vino para fijar y luego liberar el oxígeno, para luego realizar una titulación con tiosulfato de sodio para determinar la concentración de oxígeno. El método electroquímico utiliza un electrodo de oxígeno para su medición, el que genera una señal eléctrica proporcional a la concentración de oxígeno en la muestra de vino, cuya medida se realiza a través de un medidor de oxígeno disuelto, siendo estas mediciones rápidas y precisas. El método de luminiscencia es una técnica no destructiva y sensible que puede entregar mediciones en tiempo real, utiliza un sensor óptico que detecta la fluorescencia emitida por un material sensible al oxígeno disuelto en el vino.

En el presente estudio se pone énfasis en dos de las tecnologías mencionadas, los sensores electroquímicos, que también se les conoce como electrodos de membrana o celdas Clark, que incluyen electrodos polarográficos y galvánicos, y los sensores ópticos, basados en tecnología luminiscente y que también se les conoce como sonda óptica, sonda luminiscente o sonda de fluorescencia. Para la medida del oxígeno disuelto en el vino, en ambas

tecnologías, la medida se basa en la determinación de la presión parcial de oxígeno que hay en el vino, la que se encuentra en equilibrio con la presión parcial del oxígeno que hay en la atmósfera.

2.2.3 *Sensores electroquímicos*

La determinación amperográfica del oxígeno en el vino se realiza con sensores basados en celdas electroquímicas, cuyos sistemas basan su medida en el electrodo de Clark. Estos sensores funcionan basándose en el principio de valoración potenciométrica sensible a los iones. En la *figura 4* se observa un esquema de una sonda polarográfica con un electrodo de Clark. En esta se puede ver el electrodo de Clark, que es el componente principal de la sonda polarográfica. Este electrodo consta de un cátodo de platino y un ánodo de plata, inmersos en una solución electrolítica que contiene una alta concentración de cloruro de potasio (KCl). El cátodo de platino es el sitio donde se produce la reacción electroquímica de reducción del oxígeno disuelto en la muestra. Para proporcionar una referencia estable para el potencial de oxidación/reducción, la sonda polarográfica incluye una referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Esta referencia asegura que el potencial aplicado al electrodo de Clark sea constante y conocido durante las mediciones. En la parte frontal del electrodo de Clark se encuentra una membrana permeable al oxígeno, la que permite que el oxígeno disuelto del vino entre en contacto con el cátodo de platino, donde se produce la reacción de reducción. El cuerpo de la sonda es resistente al agua y químicamente inerte, puede estar fabricado de plástico o acero inoxidable, para proporcionar protección al electrodo y también permitir su inmersión en el vino. La sonda está equipada con un cable de conexión al equipo de medida que lleva la señal eléctrica generada por el electrodo de Clark a un medidor o dispositivo de lectura.

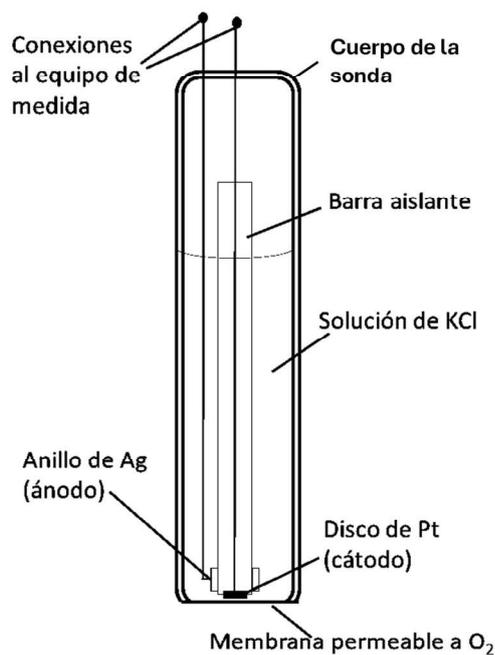


Figura 4. Esquema sonda polarográfica. Electrodo tipo Clark
(Extraído de https://es.wikipedia.org/wiki/Electrodo_de_Clark con modificaciones)

Para la medida del oxígeno, el electrodo tiene un cátodo, que puede ser de oro, y un ánodo que suele ser de plomo, los que están unidos por un electrolito, que es una solución de hidróxido de potasio (KOH), y se separan de la muestra por una membrana permeable al gas. El diseño que tienen estos sensores va a depender del gas que se quiera medir.

Estos sensores se consideran como un sistema tradicional de medida del oxígeno disuelto en el vino, y se caracterizan por ser económicos. Tienen la característica de proporcionar una lectura precisa y repetible, es decir tiene un alto índice de repetibilidad y precisión. Una desventaja de este tipo de sensores es que puede darse un fenómeno de sensibilidad cruzada (Lippitsch et al., 1988), que se refiere a la capacidad del sensor para detectar otros gases además del oxígeno, lo que afecta la precisión de las mediciones de oxígeno. Otra desventaja de estos equipos de medida es la posibilidad de dar falsas lecturas de oxígeno disuelto alrededor del electrodo, las cuales pueden ser producto de la agitación, que puede producir el consumo de oxígeno disuelto. A la hora de adquirir un sensor electroquímico se debe considerar su selectividad, su capacidad para responder únicamente a la presencia de oxígeno y no a otros gases presentes en la muestra. Aunque en la práctica es posible que el sensor también responda a otros gases, provocando medidas incorrectas. La sensibilidad

cruzada puede ser un problema especialmente en entornos donde hay otros gases presentes en cantidades significativas, como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) o compuestos orgánicos volátiles, entre otros gases que pueden interferir en la respuesta del sensor de oxígeno y causar lecturas incorrectas. Tienen la desventaja de la modificación del analito al realizar la medida (del Álamo-Sanza et al., 2014b; Nevares y del Álamo-Sanza, 2008). Lo que se refiere a la influencia que ciertos componentes químicos pueden tener en la reacción de detección del oxígeno disuelto. Algunos ejemplos son la presencia de contaminantes en la muestra, como iones metálicos o sustancias químicas reactivas, que pueden afectar la integridad del electrodo o interferir en la reacción electroquímica, reduciendo la sensibilidad y precisión del sensor. y cambios en el pH de la muestra, que pueden influir en la velocidad de la reacción electroquímica y, por lo tanto, en la respuesta del sensor. Los cambios bruscos de pH pueden causar desviaciones en las mediciones de oxígeno. Estas desventajas generan una dificultad a la hora de realizar una medición automatizada. La medida realizada con un sensor electroquímico muestra mediciones sobreestimadas, las que disminuyen al aumentar el contenido de etanol (del Álamo et al., 2014b).

Como se puede ver en la *figura 5*, el funcionamiento de estos sensores se basa en una reacción química en el cátodo que tiene como resultado la formación de iones OH, los cuales migran al ánodo a través del electrolito con la consiguiente creación de un flujo de corriente proporcional a la concentración de O_2 . El equipo debe contar con una resistencia incorporada con coeficiente de temperatura negativo (NTC), la cual se usa para compensar los efectos de los cambios de temperatura y el sensor se mantenga estable frente a estos cambios.

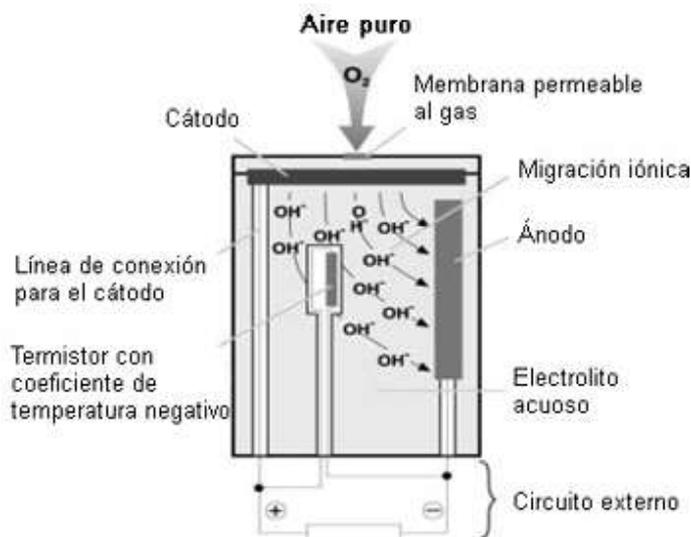


Figura 5. Esquema de un sensor de oxígeno
(extraído de <https://www.academiatesto.com.ar/cms/sensores-electroquimicos>)

2.2.4 Sensores luminiscentes

Un sensor de luminiscencia se basa en la detección de luz reflejada, lo que se debe a la propiedad de algunos materiales (luminóforos) que emiten luz cuando son excitados por un estímulo de luz. El funcionamiento consiste en enviar una luz LED azul que causa que las moléculas del luminóforo que están incrustadas en la lámina sensora de gas se activen, de esta manera el luminóforo activado emite fotones de luz roja (Figura 6). La presencia de oxígeno en la lámina sensora, amortigua los fotones de luz azul, es decir, la luminiscencia, y causa un cambio de fase de la señal que hace que retorne en forma de luz roja y esta es detectada por el fotodiodo, esta luz reflejada es recibida y procesada por los sensores de luminiscencia. Los luminóforos son sustancias que tienen la capacidad de emitir luz después de ser excitadas por una fuente de energía externa, como la luz ultravioleta o una corriente eléctrica. Esta emisión de luz puede ocurrir en diferentes formas, como fluorescencia, fosforescencia o luminiscencia. La fluorescencia es un fenómeno en el que los luminóforos emiten luz instantáneamente cuando son excitados por una fuente de energía externa, pero la emisión de luz cesa tan pronto como cesa la excitación. La fosforescencia, por otro lado, implica una emisión de luz retardada después de que cesa la excitación, lo que significa que la luz se emite incluso después de que la fuente de energía externa ha sido eliminada. La luminiscencia es un fenómeno óptico en el cual un material emite luz visible después de haber absorbido energía de una fuente externa. Es ampliamente utilizada en aplicaciones tecnológicas y científicas. La presencia de oxígeno puede amortiguar la fluorescencia en

ciertos sistemas, fenómeno que se conoce como "efecto de amortiguación de oxígeno" o "efecto de apagado de oxígeno". Esta puede ocurrir si el oxígeno interactúa con los estados excitados de los fluoróforos, transfiriendo energía desde el estado excitado del fluoróforo al oxígeno. Este proceso reduce la eficiencia de emisión de fluorescencia, ya que parte de la energía excitada se disipa en lugar de ser emitida como luz. En algunos casos, el oxígeno puede formar complejos con los fluoróforos, lo que puede alterar sus propiedades de fluorescencia o disminuir la eficiencia de emisión y en presencia de oxígeno, pueden ocurrir reacciones químicas que alteran la estructura del fluoróforo o afectan su capacidad para emitir luz.

El oxígeno en su forma de molécula triplete, tiene la capacidad de apagar eficazmente la fluorescencia de ciertos fluoróforos, cuyo efecto se llama amortiguación dinámica de la fluorescencia (Kautsky 1939). El grado en el que se presenta este fenómeno se relaciona con la frecuencia de las colisiones entre el oxígeno y las moléculas del fluoróforo y, por lo tanto, con la concentración de los medios que contienen oxígeno y también con su presión y temperatura (Nevares y del Álamo, 2008).

Estos sensores ofrecen ventajas con respecto a los sensores electroquímicos. Estos sensores no requieren de una señal de referencia, lo cual hace que sea un instrumento menos costoso. La medida es relativamente sencilla y directa, se puede realizar una medida remota, pudiendo ser usados a grandes distancias (10, 100 metros o más), lo que permite que sean usados en ambientes peligrosos o de difícil acceso. Una fibra óptica permite transmitir más información que un cable eléctrico, por lo que se pueden diseñar diferentes tipos de sensores, con diferentes longitudes de onda pudiendo guiar radiación verde, roja, azul y amarilla a la vez, pudiendo medir diferentes analitos a la vez. Su menor tamaño lo hace más flexible para su uso en determinadas condiciones de trabajo en un laboratorio, o en sitios donde se cuente con espacios más reducidos. Permiten un análisis no destructivo, ya que no consumen el analito a analizar. En un trabajo realizado por Nevares y del Álamo-Sanza (2008) realizaron el seguimiento del OD destacando la importancia de su medición, sobre todo en los primeros días del proceso de envejecimiento, destacando también que la medición por luminiscencia era óptima para implantarla en el sector.

Con respecto a las desventajas que puede presentar un sensor óptico, se encuentran la interferencia de la luz ambiental, obligando a aislar los terminales sensibles y la necesidad de mejorar la transmisión de la fibra óptica en ciertas regiones del espectro electromagnético

UV-VIS-IR, además de la posibilidad de que se presenten cambios en la intensidad de la fuente de excitación o variaciones en la detección. Aunque los sensores ópticos ofrecen muchas ventajas, también presentan algunas desventajas, como tener un tiempo de respuesta más lento en comparación con otros tipos de sensores, como los sensores electroquímicos. Esto se debe al tiempo que tarda el proceso de excitación de los fluoróforos y la detección de la señal luminiscente. Este tiempo de respuesta más lento puede ser una limitación en aplicaciones que requieren una respuesta rápida a cambios en la concentración de oxígeno. Los fenómenos de difusión también pueden afectar la medida, ya que el oxígeno debe difundirse a través del medio para alcanzar el sensor, por lo que, en muestras con mayor densidad o viscosidad, el oxígeno puede tardar más tiempo en difundirse y llegar al sensor.

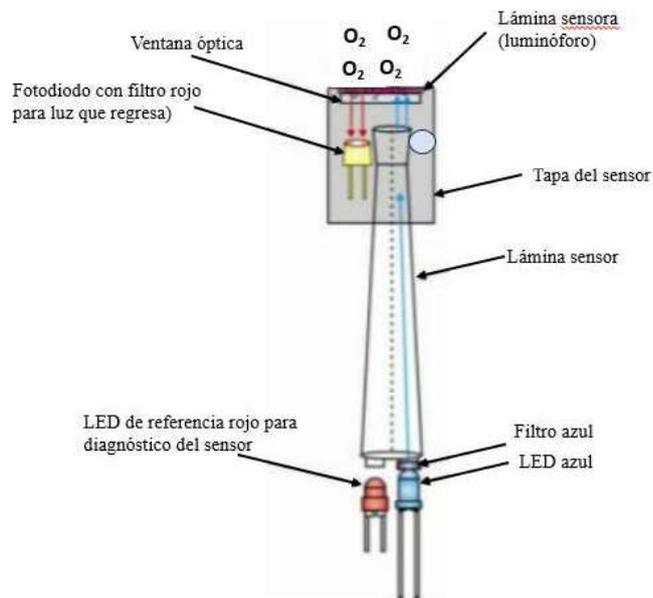


Figura 6. Método óptico por luminiscencia
(extraído de: <https://slideplayer.es/slide/1731812/>)

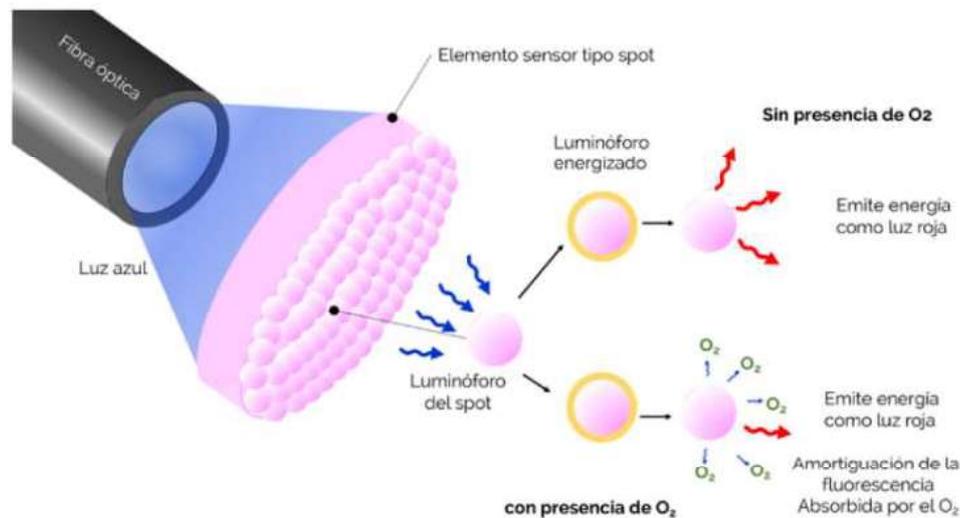


Figura 7. Amortiguación dinámica de la fluorescencia por el oxígeno
(del Álamo Sanza et al., 2023)

2.3 Parámetros que afectan a la medida del oxígeno

Diversos son los parámetros que influyen sobre la medida del oxígeno en el vino, entre ellos, el contenido fenólico del vino, la composición de azúcar, el etanol, condiciones ambientales como la presión atmosférica y la temperatura. Estos parámetros pueden crear interferencia en la medida del oxígeno, ya que en algunos casos y dependiendo del equipo utilizado, pueden producir errores en la medición. Se ha estimado que, con algunos de los sistemas comerciales de alto rendimiento, medido en vino sintético, los errores pueden alcanzar hasta un 28 % del oxígeno disuelto medido (del Álamo-Sanza et al., 2014b). Es importante realizar una adecuada mantención y calibración de los equipos utilizados, para asegurar una correcta medida del contenido de oxígeno en el vino.

del Álamo-Sanza et al. (2014b) desarrollaron un estudio donde implementaron un valor de compensación a las medidas de oxígeno disuelto en el vino, donde evaluaron el error que se cometió en la medida considerando la interferencia del etanol, azúcar y fenoles, siendo los más influyentes el alcohol y el azúcar, y en menor medida los fenoles.

Se ha visto que, al realizar la medida del oxígeno en el vino con un sensor luminiscente, el factor que tiene mayor implicancia en dicha medida es en contenido de etanol, ya que se subestima el contenido de oxígeno (del Álamo-Sanza et al., 2014b). También se ha visto que un aumento de la temperatura puede provocar baja solubilidad del oxígeno en el vino, en cambio, una disminución de la temperatura puede provocar una acumulación de oxígeno;

un mayor contenido fenólico en un vino hace que este sea más susceptible a la oxidación. Durante el desarrollo de los diferentes procesos enológicos se realizan constantemente mediciones de oxígeno disuelto con el fin de llevar un control y realizar un seguimiento durante todo el proceso, por lo que resulta importante conocer los parámetros que pueden afectar la medida.

2.3.1 Fenoles

Los compuestos fenólicos son primordiales en las características organolépticas y en la calidad final del vino. Tienen una importante participación en el color, el sabor y las sensaciones en boca como el amargor, astringencia y cuerpo de los vinos (Wirth et al., 2010; Cano-López et al., 2008; Heras-Roger et al., 2016; Sánchez-Gómez et al., 2018). Su presencia y cantidad están determinadas por factores ambientales, como el clima y el suelo junto también con la variedad de la uva y la madurez del fruto (Garrido y Borges, 2013), además de los manejos agronómicos, las técnicas de vinificación y las numerosas reacciones químicas que ocurren durante la maduración y guarda, destacando un importante factor que es la exposición al oxígeno.

La clasificación de los fenoles puede ser de diferentes maneras, ya que poseen una complejidad que no permite una clasificación perfecta de todos ellos. Los fenoles se dividen en dos grandes subgrupos (figura 5), los no flavonoides y los flavonoides.

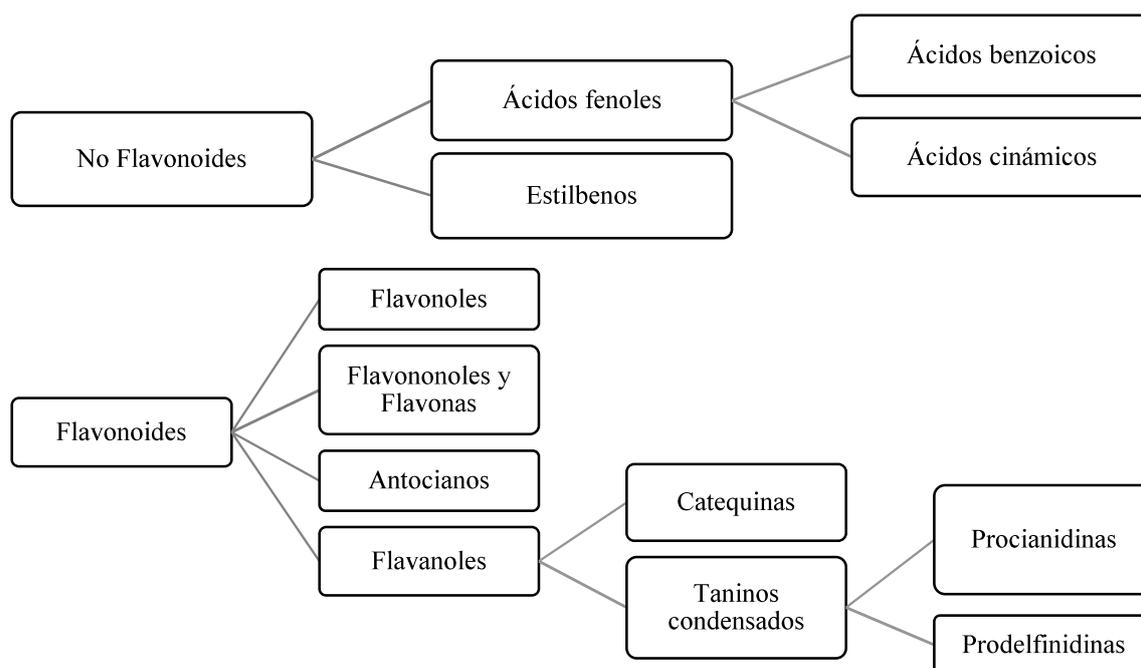


Figura 8. Clasificación de los compuestos fenólicos (Zamora, 2003)

No Flavonoides

Dentro del grupo de los no flavonoides se incluyen dos familias, los ácidos fenoles y los estilbenos, y dentro de los ácidos fenoles se encuentran los ácidos benzoicos y los ácidos cinámicos. Los ácidos fenoles carecen de color en el espectro visible, sin embargo, pueden oxidarse y producir pardeamiento del mosto y del vino. Los ácidos benzoicos son fenoles que presentan un grupo carboxílico. Se encuentran en el hollejo de las uvas y en las semillas. Al igual que los ácidos cinámicos, pueden estar de forma libre o esterificados con el ácido tartárico u otros componentes del vino. Algunos ejemplos son el ácido gálico, siríngico, p-hidroxibenzoico, vainillínico, salicílico, gentísico, elágico y protocatéquico.

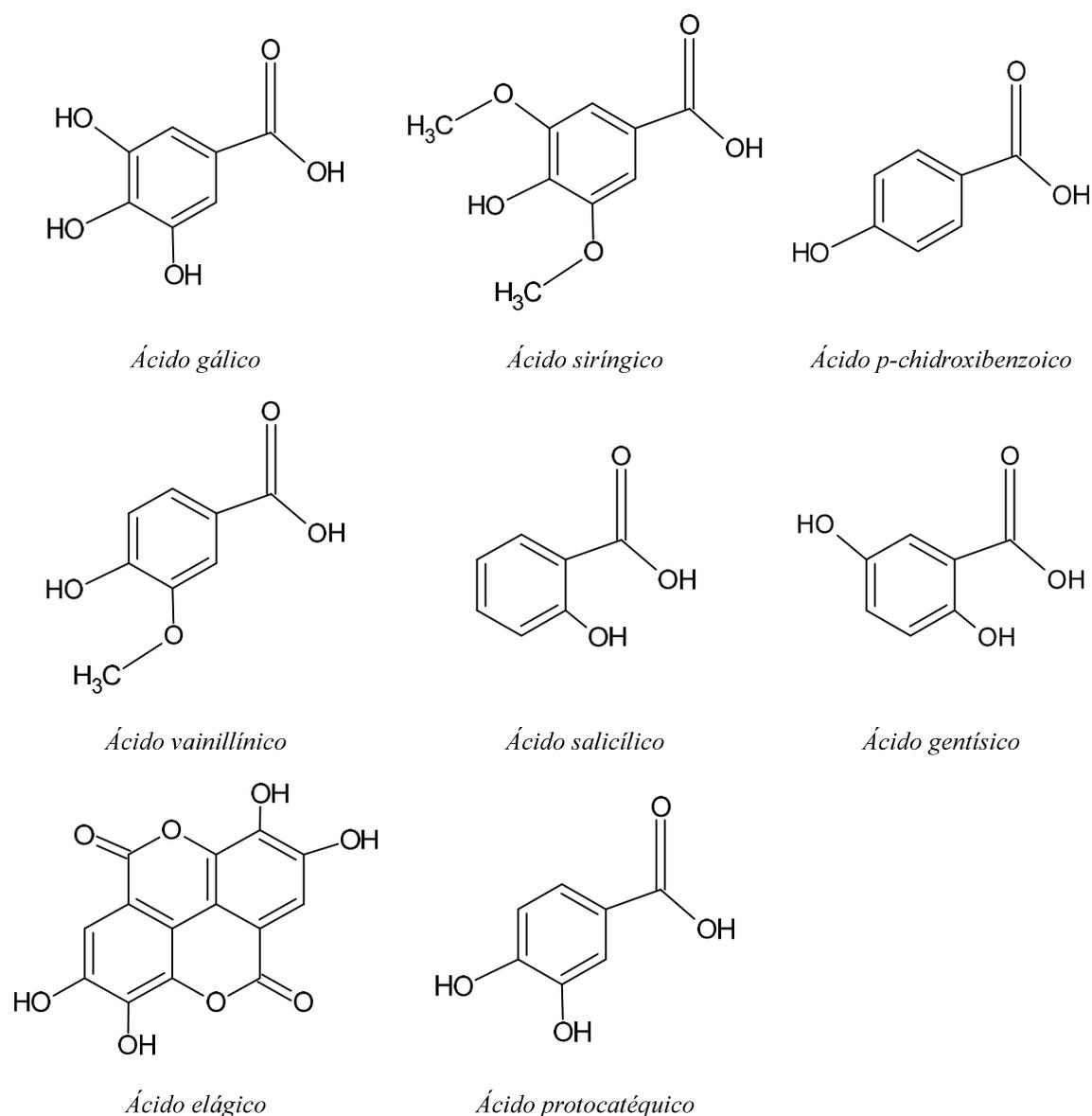


Figura 9. Ejemplos de ácidos benzoicos (Extraído de *Martins et al., 2011; Suárez-Medina y Coy-Barrera, 2016*).

Los ácidos cinámicos presentan una cadena lateral insaturada. Se encuentran en las vacuolas de las células del hollejo y la pulpa. Algunos ejemplos son el ácido cafeico, p-cumárico, ferúlico, cinámico, sinápico, quínico y clorogénico.

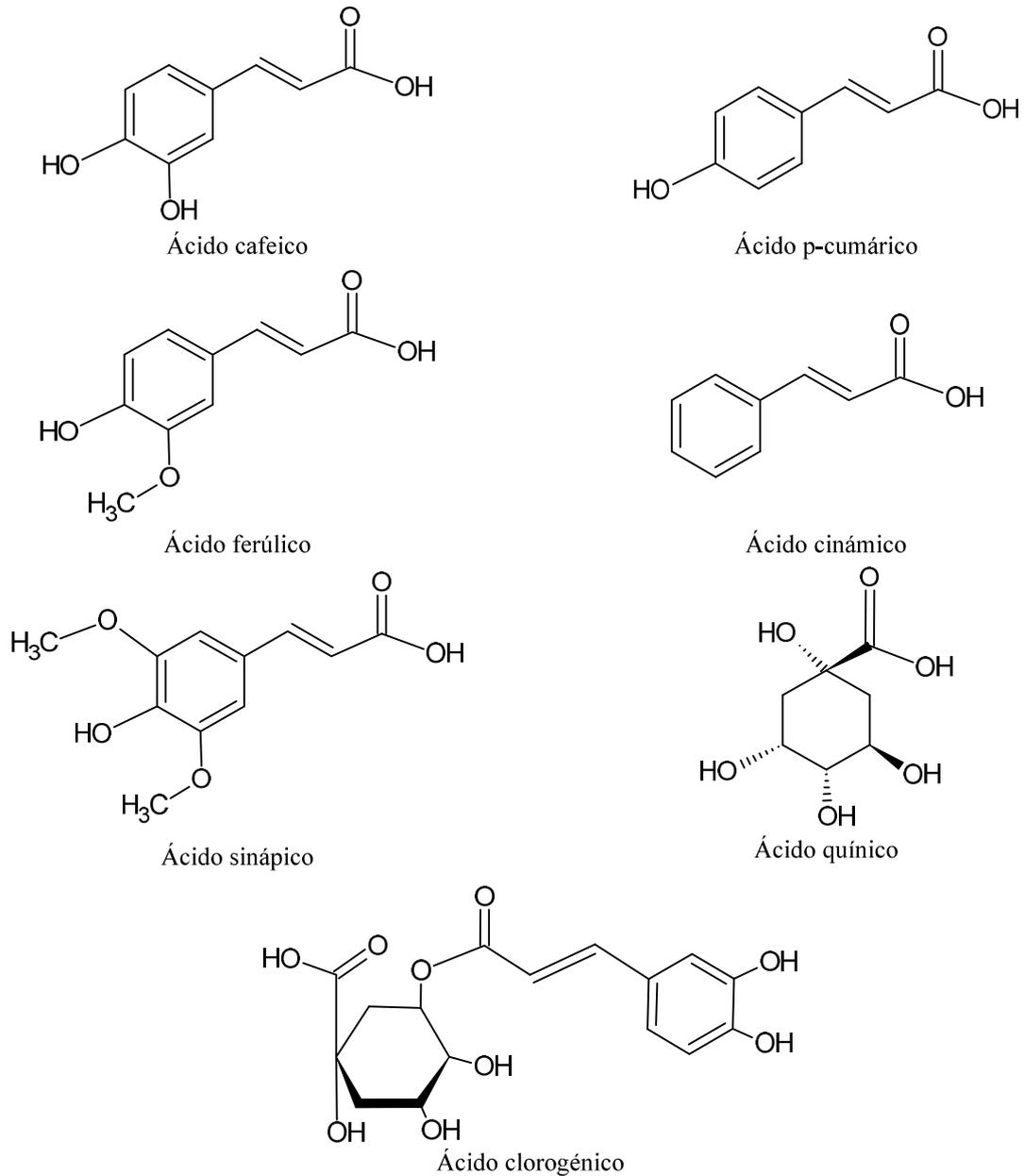


Figura 10. Ejemplos de ácidos cinámicos
(Extraído de *Martins et al., 2011; Suárez-Medina y Coy-Barrera, 2016*).

Los estilbenos presentan dos anillos bencénicos unidos generalmente por una cadena de etanol o eventualmente etileno (*Ribéreau-Gayon et al., 2006*). Se encuentran en el hollejo de las uvas y su principal función está relacionada con mecanismos de defensa contra ataques fúngicos. Tienen gran importancia en la salud humana, ya que se ha visto que el resveratrol tiene efectos beneficiosos, como por ejemplo propiedades antiinflamatorias

(Meng et al., 2021; Parsamanesh et al., 2021), anticancerígenas (Ren et al., 2021; Wu et al., 2023) y antialérgicas (Zhang et al., 2020), entre otras. Sin embargo, el resveratrol sigue siendo un tema de intensa investigación, ya que, en algunos estudios, sus potenciales beneficios sobre la salud han sido realizados en modelos animales y en entornos controlados, por lo que es necesario realizar más investigación clínica en humanos para confirmar estos beneficios y determinar su aplicabilidad en la salud y terapia humana. Algunos ejemplos son el resveratrol y picetanol.

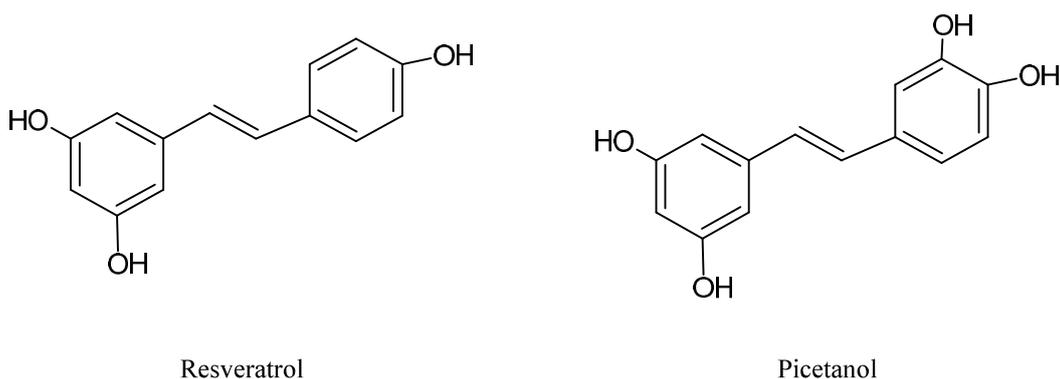


Figura 11. Ejemplos de estilbenos
(Extraído de Zamora, 2003; Khan et al., 2017).

Flavonoides

Los flavonoides incluyen cuatro familias, los flavonoles, los flavonoles y flavonas, los antocianos y los flavanoles.

Los flavonoles son responsables del color amarillo de la piel de las uvas. Se encuentran en los hollejos y tienen poca implicancia en el color del vino tinto, contribuyen a una pequeña parte de su componente amarilla. La quercetina es la representante de la familia de los flavanoles.

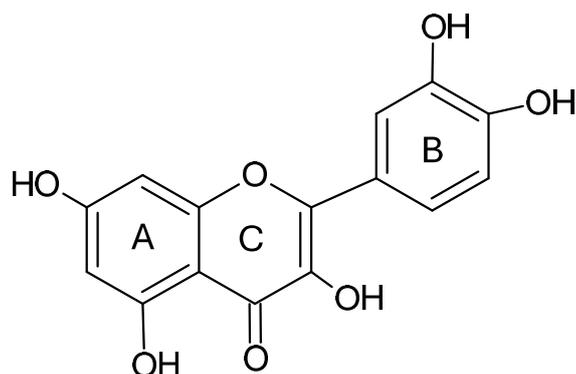


Figura 12. Estructura química de la quercetina
(D'Andrea, 2015)

Los **flavonoles** y **flavonas** presentan una estructura química similar a las de los flavonoles, sólo difieren en que estos últimos poseen un doble enlace del heterociclo.

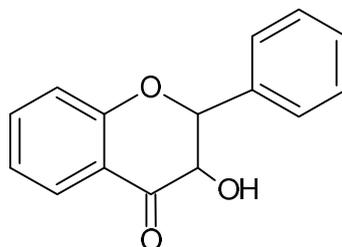


Figura 13. Estructura flavonoles
(Álvarez Castro y Orallo Cambeiro, 2003)

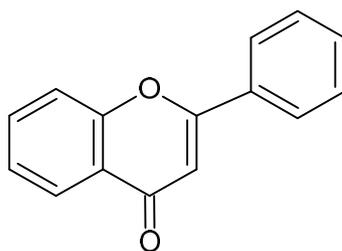
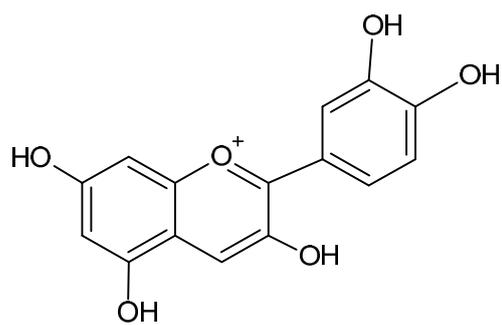
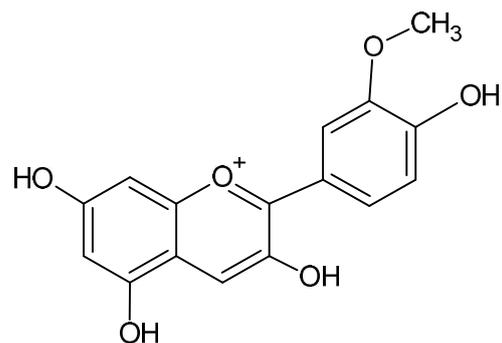


Figura 14. Flavona (2-fenilcromen-4-ona)
(D'Andrea, 2015)

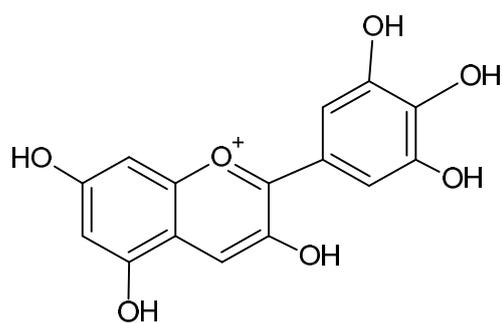
Los antocianos son los responsables del color azulado de la piel de las uvas tintas, por lo que se encuentran en el hollejo de la uva, aunque en variedades tintoreras, también se pueden encontrar en la pulpa. Son responsables del color del vino tinto ya que, durante la maceración, estos compuestos pasan al vino. Los cinco principales antocianos corresponden a cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina y malvidina.



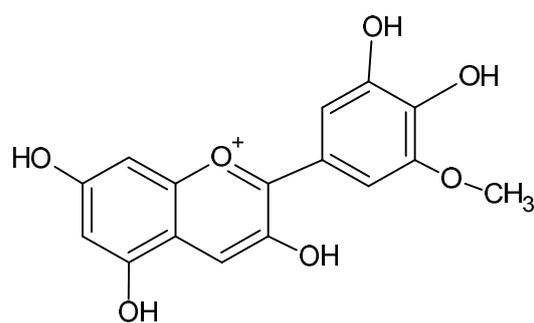
Cianidina



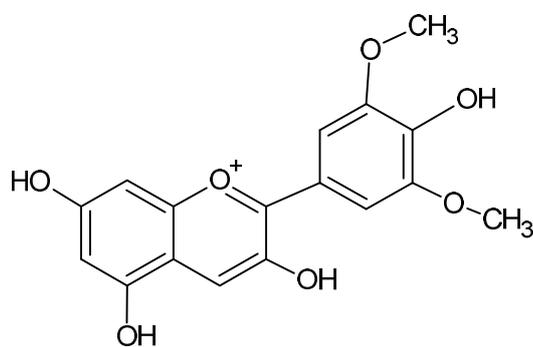
Peonidina



Delfinidina



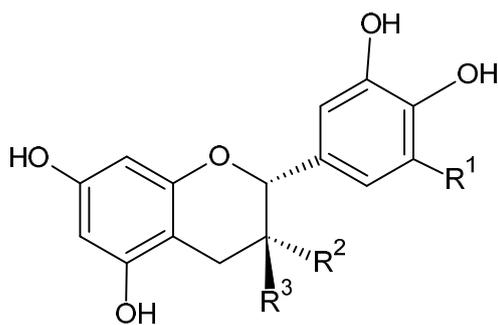
Petunidina



Malvidina

Figura 15. Estructura química de antocianos mayoritarios.

Dentro de los **flavonoles** se encuentran las catequinas y los taninos condensados, estos últimos dependiendo de su estructura, se les denomina procianidinas o prodelfinidinas.



FLAVANOL	R ₁	R ₂	R ₃
Catequina	H	H	OH
Epicatequina	H	OH	H
Epigallocatequina	OH	OH	H
Galocatequina	OH	H	OH

Figura 16. Estructura química de los principales flavanoles
(D'Andrea, 2015)

La composición fenólica de la uva y el vino va a determinar las características sensoriales y químicas específicas que tenga finalmente el vino, ya que los compuestos fenólicos afectan el color, aroma, sabor, textura y la capacidad de envejecimiento del vino. Cada grupo afecta, en diferente medida las propiedades del vino, como, por ejemplo, en vinos tintos una alta concentración de taninos y antocianinas suele dar un mejor envejecimiento y desarrollo de complejidad al vino final. Razón por la cual conocer y aprender sobre la relación entre la calidad del vino y su composición fenólica es uno de los grandes retos de la investigación enológica.

El contenido de compuestos fenólicos varía en la medida que el vino va envejeciendo. El color en un vino joven depende, en su gran mayoría, de los antocianos libres y los fenómenos de copigmentación. En un vino envejecido, los antocianos libres disminuyen, ya sea por degradación, combinación o transformación en otros pigmentos. La degradación se refleja en una pérdida irreparable de color, mientras la combinación y transformación lo estabilizan. En un vino tinto, dado su procedimiento de vinificación, el mosto se fermenta en contacto con las partes sólidas, las que presentan una mayor concentración de polifenoles, por lo que su contenido promedio de polifenoles es alrededor de 1150 mg/l. En el caso de los vinos blancos, el jugo de uva se separa de las partes sólidas luego de realizar la molienda, por lo que el tiempo de contacto es mucho menor y el contenido de polifenoles es alrededor de 425 mg/l. Para el caso de los vinos rosados, el procedimiento y tiempo de contacto es intermedio y, por lo tanto, la cantidad de polifenoles también, la que se encuentra alrededor de los 820 mg/l (Fuente Marín, 2014). Cuando se realiza la medición por el método Folin-Ciocalteu, el valor del contenido promedio de fenoles totales en un vino tinto es de 2760 mg/l y en un vino blanco es de 268 mg/l (Nevares et al., 2017).

Los compuestos fenólicos tienen una directa influencia en la oxidación del vino, que son los principales sustratos de oxidación del mosto y del vino (du Toit et al., 2017) y tienen una importante contribución en la capacidad antioxidante del vino (del Álamo-Sanza et al., 2014a). Es importante destacar la importancia de los metales para permitir la oxidación de los polifenoles en el vino, donde estos tienen una acción catalítica en la autooxidación (Danilewicz, 2007). Se cree que este proceso comienza con la activación del oxígeno mediante catalizadores metálicos y con la oxidación de fenoles en quinonas, especies altamente reactivas, en conjunto con la reducción del oxígeno en peróxido de hidrógeno que, bajo la acción catalítica de metales como el cobre y el hierro (Kontoudakis y Clark, 2020; Rousseva et al., 2016; Waterhouse y Laurie, 2006) son responsables de la propagación de la oxidación en el vino. Las especies resultantes pueden reaccionar con otras moléculas del vino y producir cambios sensoriales, como la producción de acetaldehído, relacionado con la oxidación del vino y también se ven afectados los fenoles (Danilewicz, 2007; Zúñiga et al., 2014). Este proceso oxidativo no es tan simple, ya que involucra una serie de reacciones que se producen en cadena, donde luego de la combinación de los polifenoles y el SO₂, se revela toda la acción antioxidante en el vino (Danilewicz, 2007).

La interacción entre los compuestos fenólicos y el oxígeno tiene una importante influencia en las características finales del vino, donde altos niveles de oxígeno disuelto (OD) a alta temperatura pueden provocar la descomposición de taninos y antocianinas, lo que se refleja en el desarrollo de tonos parduscos (Day et al., 2015) y otros fenómenos como el pinking (Bueno et al., 2010; Ricci et al., 2017; Tarko et al., 2020), que son el resultado de la propagación de la oxidación en el vino.

La implicación que tiene el contenido fenólico a la hora de realizar una medida de oxígeno disuelto es baja, ya que se ha demostrado que la concentración de fenol no afecta significativamente la medida de oxígeno disuelto con equipos de tipo electroquímico ni luminiscente (del Álamo-Sanza et al., 2014b). Según los resultados mostrados en el trabajo realizado por del Álamo-Sanza et al. (2014b), los errores en la medición de oxígeno disuelto en sistemas basados en tecnología óptica, no se correlacionan con el contenido fenólico.

2.3.2 *Azúcares*

La composición de azúcares en el vino procede de diversos factores, como la variedad de uva, los manejos agronómicos y el momento de la cosecha. El contenido de azúcares que tengan las bayas es determinante en el contenido de alcohol que tenga el vino.

Los azúcares, al igual que los fenoles, presentan menor interferencia en la medida del oxígeno disuelto, que el etanol, quien tiene mayor influencia sobre los dispositivos usados en la medida (del Álamo-Sanza et al., 2014b). Sin embargo, un estudio realizado por Nevares et al. (2013) mostró que al aumentar la concentración de azúcar disminuye la concentración de oxígeno disuelto, con un límite de 2 g/l, sobre este nivel de azúcar, la cantidad de oxígeno disuelto aumenta, razón por la cual se concluye que la variación de azúcar no varía la cantidad de oxígeno disuelto.

El azúcar crea interferencia en los dispositivos electroquímicos sobreestimando el valor de oxígeno disuelto, error que es superior a 10 hPa, es decir unos 0.5 mg/l de oxígeno disuelto en agua, lo que representa un error del 5 %, mientras que, por el contrario, los equipos luminiscentes al aumentar el contenido de azúcar subestiman el contenido de oxígeno disuelto (del Álamo-Sanza et al., 2014b).

2.3.3 *Etanol*

El contenido de alcohol que tiene el vino está determinado por el contenido de azúcares procedentes de las bayas. El alcohol es el compuesto volátil más abundante en el vino y la solubilidad del oxígeno en el vino se ve fuertemente influenciada por el contenido de etanol y las partículas sólidas presentes, aunque principalmente es la temperatura quien influye sobre esta solubilidad. El alcohol influye sobre la percepción sensorial de los vinos, teniendo la capacidad de modificar sus atributos aromáticos. El efecto que tiene en el vino no es el mismo para todos los compuestos aromáticos, ya que puede aumentar o disminuir algunos compuestos químicos. Vinos con un bajo nivel de alcohol, se vinculan con atributos florales, mientras con alto nivel de alcohol, la percepción sensorial se describe como herbácea (Goldner et al., 2009).

Se ha demostrado que el etanol, frente al azúcar y fenoles, es el que afecta en mayor medida el error de medición de oxígeno disuelto (del Álamo-Sanza et al., 2014b). El etanol es un poderoso solvente capaz de extraer diferentes clases de compuestos bioactivos, como

polifenoles y antocianinas (Thoo et al., 2010). Cuando se aumenta la concentración de alcohol en un vino entre un 0 % y un 13 % de alcohol, la concentración de oxígeno disuelto disminuye, mientras que, sobre este nivel, es decir, sobre 15 % la medida de oxígeno aumenta (Nevares et al., 2013).

Se ha demostrado que el etanol produce especies reactivas de oxígeno (ROS) cuya producción altera las propiedades y la permeabilidad de la membrana celular, lo que lleva a una mayor extracción de polifenoles de los tejidos de la uva (Nawaz et al., 2006; Pisoschi, 2015).

En los últimos años se ha visto un constante aumento del contenido de azúcar en los mostos, lo que puede atribuirse al cambio climático, que involucra el aumento de las temperaturas y, por consiguiente, una madurez temprana de las uvas, lo que resulta en una preocupación para el mundo enológico, ya que se obtienen vinos con mayor contenido de alcohol, lo que afecta la volatilidad de los compuestos aromáticos. En los últimos años se han realizado estudios donde se evalúa la desalcoholización del vino, evitando pérdida o reducción de compuestos aromáticos (Diban et al., 2013).

2.3.4 *Temperatura y presión*

La solubilidad del oxígeno en el vino disminuye a medida que aumenta la temperatura, como se puede ver en la *Tabla 1*. Este fenómeno es común en la mayoría de los líquidos y se debe a la relación inversa entre la solubilidad de un gas y la temperatura. Cuando la temperatura del vino aumenta las moléculas presentes en el líquido tienen más energía cinética, lo que reduce su capacidad para retener moléculas de oxígeno en solución, es decir, las moléculas de oxígeno tienden a escapar más fácilmente del vino y pasar a la fase gaseosa.

Tabla 1. Solubilidad del oxígeno según la temperatura.

Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto	Fuente
0	11.5 mg/l	Iniesta, 2012
5	10,5 mg/l	Du Toit et al., 2017
19	0,23 % O ₂ (1040 bar)	Iniesta, 2012
20	8,4 mg/l	Moutounet y Mazauric, 2001;
	8,4 mg/l (0.1-0.5 % O ₂)	Iniesta, 2012
25	21 % O ₂	
35	5,6 mg/l	Du Toit et al., 2017
	4,84 ± 0,18 mg/l	del Álamo-Sanza et al., 2021

Condiciones de temperatura fluctuantes o altas temperaturas, pueden acelerar los procesos de envejecimiento de un vino. El impacto que tiene una alta temperatura en un vino es variable, puede provocar una reducción en el contenido de dióxido de azufre, afectar el color del vino, lo cual es aún más notable con el pardeamiento en vinos blancos y cambios en los compuestos volátiles. La tasa de degradación de malvidina-3-glucósido aumenta con el aumento de la temperatura (Tseng et al., 2006). El tiempo que tarda un vino en consumir el oxígeno luego de realizada una saturación con aire es variable. Cuanto menor es la temperatura, mayor será el tiempo que tarde en consumir ese oxígeno (Tabla 2).

Tabla 2. Tiempo de consumo de oxígeno tras saturación con aire con respecto a la temperatura.

Temperatura (°C)	Tiempo de consumo (días)
13	25
17	18
20	4
30	3

El cuidado de la temperatura durante los diferentes procedimientos de vinificación, como el despalillado y estrujado de la uva, la fermentación, remontados, mezclas, maduración, embotellado, transporte y almacenamiento, es de especial cuidado, ya que son los puntos críticos que tienen un efecto y riesgo de dañar los atributos físicos, químicos y sensoriales del vino. Generalmente se recomiendan temperaturas de almacenaje de entre 12 y 14 o 18 °C, dependiendo el tipo de vino.

Los primeros estudios donde se evalúa la influencia de la temperatura sobre el nivel de oxígeno en el vino datan de Ribéreau-Gayon (1933), Ough (1985) y Boulton et al. (1996). Estos autores mostraron que las tasas relativas de absorción de oxígeno, el oscurecimiento y la disminución total de SO₂ pueden aumentar, en vinos tintos, 1.8 veces más rápido a una temperatura de 40 °C en comparación con 10 °C, y en vinos blancos este aumento es de 1,7 veces. Durante el almacenamiento del vino en botellas, la temperatura influye, junto con la humedad, en la permeabilidad del oxígeno en el corcho (Lagorce-Tachon et al., 2015). Luego de embotellado un vino blanco, la exposición a una temperatura de 40 °C, en comparación a una de 20 °C, puede afectar sus atributos sensoriales, como generar aroma a diésel, oxidado y caucho, a la vez que disminuir los aromas cítricos, florales y de frutas tropicales (Robinson et al., 2010). En un vino tinto sin embargo, los cambios producidos por un aumento de la temperatura son menores, así se producen cambios en la composición

volátil de los vinos, con un aumento de los aromas a frutas secas y vegetales enlatados (Robinson et al., 2010).

2.4 Exposición del vino al oxígeno durante las operaciones en bodega

El oxígeno está estrechamente relacionado con las reacciones que ocurren en el vino durante todo el proceso de vinificación, envejecimiento y guarda. Es esencial la presencia de oxígeno en las reacciones de oxidación y reducción, las que en algunos casos pueden resultar beneficiosas, mientras que, en otros, resultan ser totalmente indeseadas, ya que causan daños en el vino afectando su calidad final. Muchas de estas reacciones que ocurren en el vino durante su elaboración, son buscadas y se controlan muy estrictamente de acuerdo con los objetivos que se tengan para el vino. Por esta razón es importante estudiar la influencia que tienen las diferentes operaciones y equipos en la exposición del vino al oxígeno y los niveles a los que se ve expuesto, lo que también permite intervenir en aquellas operaciones que provocan una elevada exposición.

Escasos son los estudios realizados donde se evalúe la contribución de oxígeno en diferentes operaciones de la producción de vino. Una de las posibles razones por las que existen pocos estudios en esta materia, es la dificultad de realizar la medida en un procedimiento que se realiza en continuo y utilizando diferentes equipos, ya sean tanques de almacenamiento, bombas o mangueras, cuyas juntas y montajes pueden generar un ingreso extra de oxígeno, el cual se debe considerar a la hora de realizar la medida para obtener valores reales de oxígeno incorporados. Por lo que la medida en sí resulta ser técnicamente difícil, aun considerando la tecnología de medida de los actuales equipos de medida.

La medida del oxígeno en el vino durante las operaciones en bodega se puede realizar con diferentes tecnologías de medida. Debido a la cantidad de equipos, mangueras y juntas involucradas en los diferentes procedimientos, es que, a la hora de llevar a cabo una medida, se requiere un buen equipamiento y una estrategia para determinar los puntos críticos de incorporación de oxígeno. El equipo necesario para llevar a cabo estas medidas debe considerar ciertas características, como una medición sensible y un procedimiento de muestreo adecuado (Laurie et al., 2008), donde se debe considerar un seguimiento regular de la temperatura, la que influye sobre la solubilidad del oxígeno, además de la presión atmosférica, la concentración de etanol y la presencia de partículas suspendidas en el líquido (Laurie y Clark, 2010). Debido a la composición del vino, este presenta una elevada avidéz

por consumir oxígeno, por lo que, en cuanto entran en contacto se desarrollan una serie de reacciones que influyen en su composición final.

Los estudios realizados demuestran que la cantidad de oxígeno disuelto incorporado en las diferentes operaciones es, en su mayoría, bajo, sin embargo, hay procedimientos como el estrujado de la uva, el prensado y la filtración, que pueden llegar a alcanzar incluso valores de saturación (Day et al., 2010; Day et al., 2015). Los valores de incorporación son generalmente menores a 0,45 mg/l, exceptuando operaciones como la filtración rotatoria al vacío, que puede llegar a incorporar 2,25 mg/l (Calderón et al., 2014) y la estabilización tartárica continua, donde se registran valores de 2,38 mg/l (Vidal et al., 2003) y 2,71 mg/l (Calderón et al., 2014). Todos los procedimientos que se realizan desde que las uvas son recolectadas en el viñedo, hasta llegar a la bodega y comenzar el proceso de vinificación, suponen una incorporación de oxígeno, la que en muchos de los casos no es conocida, controlada, ni medida. A continuación, se detallan los valores de oxígeno disuelto reportados en diferentes trabajos que han estudiado y medido en los diferentes momentos de la vinificación, considerando equipamiento y diferentes procedimientos, las cantidades de oxígeno involucradas.

2.4.1 Transporte de uvas y vino

Una vez que las uvas se vendimian, se llevan a un camión cisterna o remolque donde son trasladadas a la bodega donde se realizará la vinificación. Durante este traslado se puede adicionar, por ejemplo, nieve carbónica, con el fin de disminuir el contacto del oxígeno con el mosto y que, debido a la presencia de microorganismos, condiciones de temperatura y humedad, entre otras, puede iniciar una fermentación anticipada y descontrolada.

Durante el transporte de vinos a granel en camiones cisterna, se produce un aumento del nivel de OD, lo que implica una incorporación media de 0,217 mg/l de OD (Calderón et al., 2014). Se debe considerar que estos valores pueden variar de acuerdo con el llenado del remolque y el tipo de vino. Dependiendo del nivel de llenado del compartimiento donde es trasladada la uva o el vino, la cantidad de oxígeno puede variar. Un vino blanco que es trasladado en una cisterna en la cual se ha llenado sólo el 20 % del total del volumen, el nivel de oxígeno disuelto es de 1,4 mg/l, mientras que, en el caso de una cisterna completamente llena, el valor desciende hasta los 0,4 mg/l (Vidal et al., 2001). En el caso de un vino tinto, el trasladado con un 30 % de la cisterna llena, involucra una concentración

de oxígeno disuelto de 3,3 mg/l y de 0,7 mg/l cuando la cisterna se llenaba completamente (Vidal et al., 2001). Ambas medidas considerando una temperatura de las cisternas de 18 °C. Cuando la cisterna está llena de vino tinto, se han medido niveles de oxígeno disuelto de 0,70 mg/l o 0,22 mg/l (Calderón et al., 2014) y en vino blanco 0,40 mg/l de OD (Vidal et al., 2001) o 0,13 mg/l de OD (Calderón et al., 2014).

Durante el transporte de vino tinto desde una bodega a otra, se puede generar un aumento de entre 0,34 y 0,66 mg/l de oxígeno, incremento que se duplica durante el transporte en la cisterna (del Álamo-Sanza et al., 2023). Se debe considerar que este aumento se produce bajo ciertas condiciones, que en este caso es una cisterna llena con 10000 litros, mientras su capacidad máxima es de 25000 litros.

2.4.2 Estrujado y prensado

Durante el estrujado de la uva y prensado de la uva el mosto se ve expuesto a grandes cantidades de oxígeno, ya que el movimiento que se realiza para llenar la prensa, el presionar las uvas para extraer el jugo y luego llenar el depósito que está vacío, genera un movimiento turbulento donde se producen salpicaduras, que a su vez aumentan el contacto del mosto con el oxígeno. El nivel de oxígeno disuelto que se ha informado en este procedimiento es de entre 5 y 8 mg/l de OD (Day et al., 2010; Day et al., 2015). Estos valores han sido medidos con un optodo plano pegado dentro de una mirilla, el cual se fijó directamente después de la bomba de mosto colocada después de la trituradora. Los factores que interfieren en esta medida son la formación de bolsas de aire al momento de pasar el mosto por la bomba, por lo que la medida se realizaría sobre el aire atmosférico y no sobre el contenido de oxígeno disuelto en el mosto. También afecta el tanque al cual se lleva el mosto, ya que, si está vacío se producirán más salpicaduras, lo que produce un aumento del oxígeno disuelto (del Álamo-Sanza et al., 2023). Además, se debe considerar el número de ciclos de prensado, mientras más ciclos se realicen, mayores serán los valores de OD en las últimas etapas.

2.4.3 Trasiegos

El movimiento del vino dentro de una bodega requiere el uso de bombas y mangueras, las que pueden ser de diferentes tipos, fabricantes, tamaños, etc., lo que irá dependiendo de las capacidades de almacenamiento y logística de las que se disponga. El trasiago es un punto crítico durante la elaboración del vino, ya que durante este procedimiento se encuentra expuesto a una gran cantidad de oxígeno (Calderón et al., 2014; Castellari et al., 2004). Por

esta razón es que resulta importante la elección del material y las técnicas con las que se realiza el procedimiento, la velocidad con la que se realiza el trasiego, el tipo de bomba que se va a utilizar, el material de las mangueras y accesorios como las juntas, son factores clave que se deben controlar para minimizar el contacto del oxígeno con el vino (Nevares et al., 2021).

Se ha demostrado que la incorporación de oxígeno a través de una bomba para realizar el movimiento del vino tiene dos puntos críticos, que son al inicio con el arranque de la bomba y el final del bombeo (Vidal et al., 2001), mientras que si está en funcionamiento continuo se disuelve muy poco oxígeno. Si se presentan fallas mecánicas, también se incorporará oxígeno al vino, pero esto podría ser una excepción dentro de su funcionamiento.

Durante el bombeo a la llegada, en la recepción del vino, la cantidad de oxígeno a la que se ve expuesto el vino, tiene que ver con la presión de salida del vino que, en el caso del uso de una bomba centrífuga, si la presión es muy baja, aumenta la exposición y el vino se enriquece rápidamente con oxígeno. Se ha medido en continuo el bombeo en la recepción o carga de vinos, con bombas del tipo centrífuga, peristáltica y de pistón, con aportes de oxígeno de 0,18, 0,12 y 0,20 mg/l, respectivamente (Vidal et al., 2001), por lo que se puede ver que una bomba funcionando de manera continua y sin presentar fallas mecánicas, no presenta un gran enriquecimiento de oxígeno en el vino. Sin embargo, si con el uso de una bomba a pistón hay una toma de aire en el aspirante de la bomba, se produce un aumento de oxígeno disuelto a 0,7 mg/l (considerando un caudal de 400 hl/h) (Vidal et al., 2001). Diferentes son los valores de oxígeno incorporados informados por Calderón et al. (2014), quien reporta valores de 0,054 mg/l (valores entre 0,029 y 0,97 mg/l) tras el uso de una bomba centrífuga en vinos tintos.

El modo con el que se realiza el remontado, influye sobre la cantidad de oxígeno incorporado al vino, de esta manera se ha visto que un remontado abierto puede incorporar cerca de $1,4 \pm 0,52$ mg/l de oxígeno, mientras que uno cerrado $0,05 \pm 0,02$ mg/l y uno con Venturi $3,0 \pm 1,3$ mg/l (Moenne et al., 2014).

Recientemente se han realizado estudios para disminuir la exposición del vino al oxígeno durante los trasiegos (Nevares et al., 2021). Así, se ha trabajado con el uso de gases inertes para evitar el contacto del oxígeno con el vino, donde se procede a inertizar los tanques y mangueras antes de comenzar con el procedimiento. Los gases usados son argón (Ar),

nitrógeno (N₂) dióxido de carbono (CO₂) y mezclas entre ellos en diferentes proporciones, donde las más usadas son de 70/30 y 80/20 en mezcla de N₂ y CO₂. La efectividad en la protección con el uso de estos gases se debe a la solubilidad de cada uno, donde el CO₂ presenta una solubilidad de 1,72 vol/vol, el N₂ de 0,02 y el Ar de 0,05 vol/vol y sus densidades relativas al aire son de 1,53, 0,97, y 1,38 vol/vol respectivamente (Allen, 2009). Para el caso del N₂, este presenta una densidad similar a la del aire (1,2 Kg/m³), por lo que se mezcla fácilmente y lo diluye, en lugar de desplazarlo, lo que lo hace menos efectivo (Girardon, 2019). Dadas estas características de los diferentes gases, sumado al coste económico de cada uno, es que el más recomendado es el CO₂, seguido del N₂ y finalmente el más caro, el Ar (Nevares et al., 2021).

2.4.4 Filtración

La filtración es un procedimiento que se realiza con el fin de eliminar impurezas y microorganismos, cuidando de mantener las propiedades organolépticas de cada tipo de vino, sin producir cambios ni alteraciones en el color ni en sus propiedades gustativas.

Existen diferentes tipos de filtración, como la filtración por tierras diatomeas, filtración por placas, filtración por membranas, filtración por centrifugas, el uso de filtros tangenciales, entre otros. La realización de este procedimiento puede llegar a incorporar hasta 7 mg/l de oxígeno en el vino (Du Toit et al., 2017). Durante una filtración por tierras diatomeas se pueden llegar a incorporar entre 0,10 y 1,70 mg/l de oxígeno a una temperatura de 23°C (Vidal et al., 2001), considerado como el aporte total de oxígeno, ya que al inicio de la operación se produce un gran aporte de oxígeno, el que alcanza los 3,7 mg/l durante los primeros 20 minutos y que a la salida del filtro, durante los dos primeros minutos, alcanza valores superiores a la saturación, con 8,4 mg/l, lo que puede deberse a la presencia de burbujas de aire que circulan en ese momento (Vidal et al., 2001). Los resultados publicados por Calderón et al. (2014), muestran que luego de realizar una filtración con tierras diatomeas, se produce un aumento de entre 0,14 y 0,18 mg/l, con un promedio de 0,16 mg/l de oxígeno. Una filtración por placas puede significar la incorporación de entre 0,22 y 0,43 mg/l de oxígeno disuelto, con un enriquecimiento promedio de 0,33 mg/l (Calderón et al., 2014), considerando que los resultados mostraron una gran dispersión de datos. Una filtración rotatoria al vacío puede incorporar entre 1,20 y 2,56 mg/l de oxígeno al vino, con un valor promedio de 2,25 mg/l (Calderón et al., 2014). Una filtración de flujo tangencial puede llegar a incorporar entre 0,18 y 0,23 mg/l de oxígeno, con un promedio de 0,21 mg/l

de oxígeno al vino (Calderón et al., 2014). La filtración por membrana puede generar un aumento de entre 0,13 y 0,17 mg/l de oxígeno en el vino, con un aumento promedio de 0,16 mg/l (Calderón et al., 2014).

2.4.5 Centrifugación

El procedimiento de centrifugación produce un importante aumento de la exposición del vino al oxígeno, debido al movimiento turbulento que se genera con la bomba. Debido al mayor contacto del vino con el oxígeno, este procedimiento provoca el desarrollo de importantes reacciones de oxidación, por lo cual se debe intentar llevar a cabo con las precauciones y medidas que sea posible para disminuir esta importante exposición. La contribución de oxígeno que puede generar el procedimiento de centrifugación está en torno a los 0,354 y 0,328 mg/l con un promedio de 0,367 mg/l en vinos tintos considerando una temperatura de entre 11,1 y 12,5 °C según los datos publicados por Calderón et al. (2014), mientras que otros autores han reportado valores medios de oxígeno de hasta 1,2 mg/l, también en vinos tintos (Castellari et al., 2004). Las mediciones realizadas por Vidal et al. (2001) informan de aportes de oxígeno de 0,95 mg/l cuando la operación se realiza en continuo, es decir, globalmente durante todo el curso de la centrifugación. Sin embargo, también se reportan valores que alcanzan el nivel de saturación, como los informados por du Toit et al. (2017), con valores de hasta 8 mg/l de oxígeno, similares a los reportados por Deshaies et al. (2021), donde los vinos alcanzaron una concentración de oxígeno de aproximadamente 6,5 mg/l.

2.4.6 Estabilización tartárica

Este procedimiento de estabilización tartárica se lleva a cabo con el fin de eliminar el problema de la precipitación tartárica, y al mismo tiempo estabilizar la materia colorante. Esta se realiza en frío y en continuo para minimizar alteraciones en las características del vino. Sin embargo, se ha demostrado que además de eliminar este problema, se pueden eliminar aromas y polifenoles, lo cual modifica las características organolépticas del vino. El ácido tartárico es el responsable de la sensación agradable de frescura en el vino, por lo que si esta falta, los vinos se vuelven más planos y sin cuerpo. Se reportan diferentes valores de oxígeno que se pueden incorporar con el procedimiento de estabilización tartárica, así, Calderón et al. (2014) informan de una media de 2,71 mg/l, valores similares a los reportados por Vidal et al. (2003) con un promedio de 2,43 mg/l. Sin embargo, otros autores

como [Catarino et al. \(2014\)](#) informan de un amplio rango en la incorporación de oxígeno, con valores entre 0,51 y 4,07 mg/l, por lo que sus resultados son similares a los más de 4 mg/l reportados por [Castellari et al. \(2004\)](#). La gran variación de la cantidad de oxígeno involucrada en este procedimiento puede deberse en gran parte a las condiciones ambientales y también a las condiciones operacionales.

2.4.7 Maduración del vino en barrica y botella

La maduración del vino, también conocida como envejecimiento, se realiza con el fin de mejorar las cualidades del vino, lograr un equilibrio entre el aroma y el sabor. Dependiendo del periodo de envejecimiento que han permanecido en barricas de madera, la clasificación española establece una legislación y reglamentación, donde se regulan y controlan normas para la clasificación de vinos según el tiempo de envejecimiento. Un Vino Joven es aquel que tiene un periodo mínimo de 2 años de envejecimiento y permanece un periodo de tiempo muy corto, menor a 6 meses, en barrica. Un Vino Crianza es aquel que tiene un mínimo de 2 años de envejecimiento y permanece al menos 6 meses en barrica (aunque algunas Denominaciones de Origen (DO) requieren al menos 1 año). Un vino Reserva debe permanecer mínimo 3 años de envejecimiento y al menos 1 año en barrica y un Vino Gran Reserva al menos 5 años de envejecimiento y 2 años en barrica. Resulta importante que las reacciones que ocurren durante la maduración del vino se produzcan durante un periodo de tiempo relativamente largo, por lo que la cantidad de oxígeno que entra en contacto con el vino debe ser la adecuada para que se produzcan las reacciones y transformaciones apropiadas ([Ribereau-Gayon et al., 2000](#)). La maduración del vino tiene dos fases, la oxidativa o de madera y la reductiva o de botella, donde, en la primera el vino está en contacto con pequeñas y controladas dosis de oxígeno, las que pueden ser a través de microoxigenación o bien por el paso a través de la misma barrica. La segunda fase se produce en la botella y el ingreso de oxígeno se produce a través del tapón, el que puede ser de corcho natural, aglomerado, tapón sintético o tapón de rosca, los que permiten diferentes valores de ingreso de oxígeno e influyen de manera importante en la calidad del vino durante el envejecimiento en botella ([Silva et al., 2011](#)).

Se reportan valores de ingreso desde el aire hacia el vino en barricas nuevas de roble francés llenas de vino, es decir húmedas, de entre 20 y 45 mg/l de oxígeno, mientras que en barricas con 5 años la entrada de oxígeno era de 10 mg/l ([du Toit et al., 2017](#)). En el caso de barricas de roble americano, donde se produce una interacción del vino con la barrica que afecta la

composición y evolución del vino (Waterhouse et al., 2016), la entrada de oxígeno se produce tanto a través de las duelas como a través de las uniones de estas duelas. El ingreso de oxígeno que se produce a través de las duelas alcanza inicialmente valores entre 14 y 18 mg/l, mientras que por las uniones entre duelas los valores son de $16 \pm 3,5$ mg/l. Los valores de ingreso de oxígeno a través de las duelas en las barricas de roble francés son mayores, con valores de $21 \pm 2,50$ mg/l, mientras que, por las uniones de las duelas, el ingreso es de $6 \pm 2,20$ mg/l. Otro tipo de tanques usados durante la maduración de vino, son los tanques de polietileno de alta densidad (HDPE), los que presentan un ingreso de oxígeno de 21,71 mg/l/año (del Álamo-Sanza y Nevares, 2014a). Se ha demostrado que la agitación periódica del vino durante la maduración en barricas de madera (“batonnage”) produce aumentos insignificantes de OD, mientras que mezclar vinos de diferentes barricas al final de la maduración provoca un aumento medio de oxígeno de 1,750 mg/l (Castellari et al., 2004).

El embotellado es un proceso que sigue siendo un problema hasta el día de hoy durante la elaboración del vino, ya que se pueden llegar a incorporar cerca de 1,38 mg/l de OD al vino, resultados tras el análisis de 147 muestras (Catarino et al., 2014), lo que difiere de los resultados entregados por Castellari et al. (2004), quien reportó valores de 0,830 mg/l de oxígeno. Durante el embalaje en Bag-in-box, se incorpora mayor cantidad de oxígeno, alcanzando los $2,47 \pm 0,93$ mg/l de OD, con un total de 26 muestras analizadas (Catarino et al., 2014).

Se ha informado que una vez embotellado el vino, la cantidad de oxígeno que penetra a través del corcho natural puede ser entre unos 0,005 y 5 mg/l/año (Smith et al., 2015), lo que depende del tipo de cierre utilizado. Donde se presenta una mayor entrada de oxígeno, es con el uso de tapones sintéticos, con los que pueden penetrar hasta unos 9,8 mg/l, seguidos de los corchos naturales con una entrada de entre 5,9 y 8,3 mg/l, luego los aglomerados con valores menores a 3 mg/l y los que menor permeación de oxígeno presentan corresponden a las tapas (Lisjak, 2007; Silva et al., 2011). Por esta razón es importante realizar una selección del corcho de acuerdo con las características que queremos obtener en el vino final y que será lo que llegue al consumidor y lo que define su calidad final. El embotellado es un proceso que sigue siendo un problema hasta el día de hoy durante la elaboración del vino, ya que se pueden llegar a incorporar cerca de 1,38 mg/l de OD al vino, resultados tras el análisis de 147 muestras (Catarino et al., 2014), lo que difiere de los resultados entregados por Castellari et al. (2004), quien reportó valores de 0,830 mg/l de oxígeno. Durante el embalaje en Bag-in-box, se incorpora mayor cantidad de oxígeno,

alcanzando los $2,47 \pm 0,93$ mg/l de OD, con un total de 26 muestras analizadas (Catarino et al., 2014).

Se ha informado que una vez embotellado el vino, la cantidad de oxígeno que penetra a través del corcho natural puede ser entre unos 0,005 y 5 mg/l/año (Smith et al., 2015), lo que depende del tipo de cierre utilizado. Donde se presenta una mayor entrada de oxígeno, es con el uso de tapones sintéticos, con los que pueden penetrar hasta unos 9,8 mg/l, seguidos de los corchos naturales con una entrada de entre 5,9 y 8,3 mg/l, luego los aglomerados con valores menores a 3 mg/l y los que menor permeación de oxígeno presentan corresponden a las tapas (Lisjak, 2007; Silva et al., 2011). Por esta razón es importante realizar una selección del corcho de acuerdo con las características que queremos obtener en el vino final y que será lo que llegue al consumidor y lo que define su calidad final.

2.5 Parámetros que afectan al consumo de oxígeno

Estudiar el consumo de oxígeno de un vino no es tarea sencilla, ya que son diversos los factores que influyen sobre dicho consumo. Realizar un seguimiento de la cinética de consumo requiere de un análisis previo de los diferentes parámetros que caracterizan un vino, entre ellos el pH, hierro, cobre, manganeso, y acetaldehído.

Diversos son los parámetros que afectan al consumo de oxígeno del vino e intervienen en las diferentes reacciones que ocurren durante su elaboración y posterior guarda. La presencia de terminados compuestos puede estar relacionada con alteraciones en la cantidad de oxígeno que el vino tenga disponible, ya que se produce el consumo de oxígeno, la disolución y también fenómenos de oxidación, los que dependen de la concentración presente y del momento en el que el vino se exponga al oxígeno. El efecto de estos factores está relacionado directamente con las características finales del vino, por lo que se debe llevar un riguroso control y cuidado para obtener un vino con una buena calidad.

2.5.1 Dióxido de azufre (SO₂)

El dióxido de azufre (SO₂) es un gas incoloro que tiene la característica de tener un olor irritante, tiene un uso extendido en la industria alimentaria en general, y en la industria vinícola se usa en varias etapas del proceso de elaboración del vino. Su uso en la industria del vino es esencial, ya que se evitan alteraciones microbiológicas y deterioro de las

propiedades organolépticas del vino. Sin embargo, se debe considerar que el uso excesivo puede causar un posible daño en la salud de los consumidores, los que pueden ser intolerantes a los sulfitos, porque carecen de la enzima necesaria para degradarlos, es decir la sulfito oxidasa, pudiendo desarrollar cuadros de dermatitis, urticaria, vómitos, diarrea o complicar algunos casos de asma, ya que afecta el sistema respiratorio.

El dióxido de azufre es esencial en la vinificación debido a sus múltiples beneficios, ya que contribuye a la calidad y estabilidad del vino. Entre sus principales funciones se encuentran la capacidad antimicrobiana, ayudando a inhibir el crecimiento de bacterias no deseadas y controlar la fermentación y la producción de compuestos no deseados; su capacidad antioxidante, ya que protege al vino de la oxidación al reaccionar con el oxígeno y compuestos oxidantes; su efecto sobre la estabilidad del vino ya que reacciona con los pigmentos del vino, estabilizando el color y previniendo cambios indeseados y la preservación de aromas y sabores, protegiendo los compuestos aromáticos volátiles y evitando la formación de aromas indeseables como los de oxidación o los producidos por microorganismos no deseados. Se debe considerar también que el dióxido de azufre se produce naturalmente como un subproducto del metabolismo de las levaduras durante la fermentación ([Rankine y Pocock, 1969](#)).

El SO_2 en el vino puede estar presente en tres formas, las que van a depender del pH del vino, SO_2 molecular, ion bisulfito (HSO_3^-) y sulfito (SO_3^{2-}). La actividad antioxidante del ion bisulfito radica en sus diversas propiedades y reacciones químicas, ya que puede reaccionar directamente con el oxígeno disuelto en el vino, reduciendo la cantidad de oxígeno disponible para reaccionar con otros componentes del vino que pueden causar oxidación, como en el caso de las o-quininas, que las reduce a fenoles ([Tarko et al., 2020](#)). En cuanto a las reacciones de oxidación no enzimáticas, el efecto no se relaciona directamente con el oxígeno, sino más bien con la reacción con el peróxido de hidrógeno, producto intermedio de la oxidación y que puede dañar otros compuestos del vino y por lo tanto causar deterioro del vino. Sus propiedades antioxidáticas se basan en el mecanismo que utiliza para inhibir la reacción de oxidación enzimática al desacelerar o inactivar casi completamente la acción de la polifenol oxidasa, responsable principal del pardeamiento de los vinos, lo que ha sido demostrado en estudios donde se ha visto que la adición de 50 mg/l de SO_2 puede reducir en un 75 – 90 % la actividad de la polifenol oxidasa ([Tarko et al., 2020](#)). Su efecto antimicrobiano se relaciona con la forma molecular, que se encuentra en pequeñas cantidades debido al pH del vino, y se caracteriza por la capacidad para penetrar

en las membranas celulares de los microorganismos, por lo que es responsable de las propiedades antimicrobianas (Beech et al, 1979). El bisulfito al pH del vino es la forma predominante, entre un 94 a 99 %. El ion sulfito está presente en concentraciones extremadamente bajas en el pH del vino, sin embargo, este puede reaccionar directamente con el oxígeno, pero esta reacción es lenta. La actividad antioxidante del ion sulfito radica en la capacidad de reducir el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) a agua, convertir las o-quinonas nuevamente en o-difenoles y reaccionar directamente con las o-quinonas para formar ácidos sulfónicos (Danilewicz, 2007), de esta manera se evita el deterioro del color en el vino.

Durante muchos años se han buscado alternativas al uso del SO₂, sin embargo, a pesar de los estudios realizados, no se ha encontrado ningún sustituto o suplemento que pueda generar el mismo efecto antimicrobiano y antioxidante del SO₂.

En la *figura 5* se muestran las tres formas en las que se puede encontrar el SO₂ en el vino, SO₂ molecular, bisulfito y sulfito. El molecular, responsable de la acción antiséptica, el ion bisulfito, principal responsable de la inhibición de la polifenol oxidasa y el ion sulfito, por su capacidad antioxidante, que es capaz de reacciona con el oxígeno y el peróxido de hidrógeno disuelto.

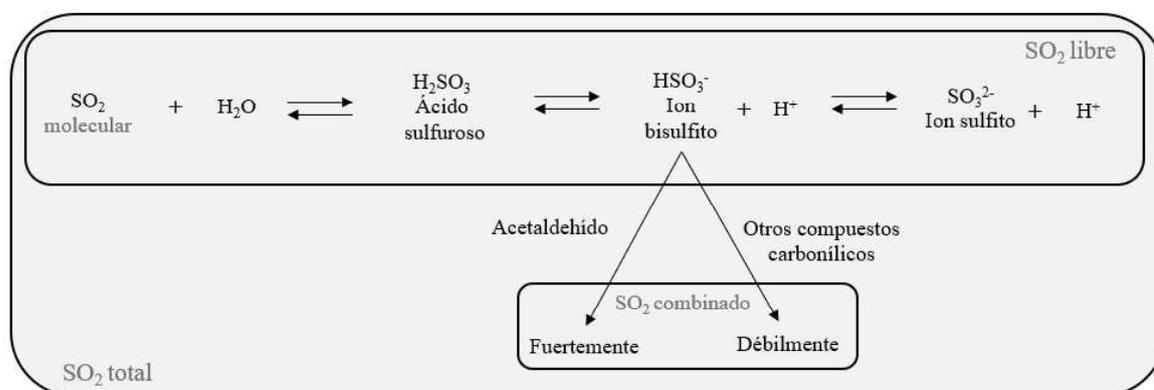


Figura 17. Formas químicas del SO₂ en el vino.

2.5.2 pH

El pH, cuyo nombre indica, potencial de hidrógeno en el vino, es una medida de la fuerza y concentración de los ácidos disociados presentes en el vino e indica si la solución es ácida o básica. Cuando los ácidos se disuelven en una solución, como lo es el vino, se liberan iones de hidrógeno (H⁺), cuyo cálculo se realiza con la fórmula:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Aunque la acidez titulable del vino está relacionada con el pH, miden cosas diferentes. El pH mide la fuerza de los ácidos, su capacidad para disociarse es una medida de la concentración de iones de hidrógeno libres en solución, mientras que la acidez titulable mide la cantidad de iones de hidrógeno en la solución.

El pH es un factor crucial en la química del vino y puede influir en varias reacciones que afectan la estabilidad y evolución del vino, incluyendo el consumo de oxígeno. A medida que aumenta el pH del vino, la solubilidad del oxígeno y las tasas de ciertas reacciones químicas que consumen oxígeno también pueden aumentar. El pH influye en la estabilidad química del vino y en las tasas de oxidación. Un mayor pH puede acelerar las reacciones de oxidación debido a la menor acidez del medio, lo que permite una mayor actividad de ciertos compuestos fenólicos y enzimas oxidativas que consumen oxígeno (Jackson, 2014). Tanto el pH como el contenido de etanol de un vino parecen tener influencia sobre la percepción de la astringencia en los vinos, aunque los resultados publicados por diferentes autores parecen ser contradictorios en algunos casos,

Generalmente, un vino con bajo pH, tiene un nivel de acidez alto. La escala para medir el pH es una escala logarítmica, por lo que una unidad representa una diferencia diez veces mayor en acidez o alcalinidad. Un vino con un pH más bajo tendrá un color más intenso que un vino con un pH más alto, lo que se debe a que la acidez del vino influye sobre la estabilidad de los pigmentos que dan color al vino. En el caso de los vinos tintos, que son más sensibles a los cambios de pH, bajo condiciones de un pH elevado, los pigmentos pueden volverse inestables e incluso descomponerse, lo que provoca un cambio a colores más claros. En el caso particular de un vino tinto, un pH más bajo, suele dar tonalidades anaranjadas o marrones, mientras un pH alto, puede tener tonos morados o azules.

El papel que juega el pH en el vino es fundamental para mantener la estabilidad microbiológica del vino (Boulton et al., 1996), además, afecta su sabor, aroma y color, por lo que resulta primordial llevar un control y manejo durante todo el proceso de elaboración. El pH en el vino puede influir en diversos aspectos, como la velocidad de fermentación, el crecimiento de bacterias y levaduras afecta la eficacia de los aditivos usados, el equilibrio de las sales de tartrato es un determinante en la acción y eficacia del SO₂, influye en la solubilidad de proteínas, afecta las reacciones de oxidación y el color del vino, por lo que

debe llevarse una rigurosa monitorización al ser un factor clave durante todo el proceso de elaboración del vino. Incluso condiciones de pH bajo ayudan a mantener las condiciones del vino las estables durante el envejecimiento.

Como se ha visto anteriormente, el SO₂ está estrechamente relacionado con el pH, donde la disponibilidad de las diferentes formas del SO₂ dependen del pH del vino. Así, a un pH entre 3 y 4, la mayor disponibilidad es del bisulfito, disponible entre un 94 y 99 %, el que se puede unir a diversos componentes del vino y formar SO₂ unido (Oliveira et al., 2002), mientras que el SO₂ molecular está disponible en una pequeña proporción. El ion sulfito puede reaccionar directamente con el oxígeno en el vino, sin embargo, se encuentra en concentraciones extremadamente bajas al pH del vino.

La tasa de consumo de oxígeno es mayor cuanto más elevado es el pH del vino, llegando a ser el doble a pH 3,9 con respecto a un pH 3,3 (Carrasco-Quiroz et al., 2022). Con valores altos de pH el vino tiende a sobre oxidarse fácilmente (Singleton, 1987), mientras que con un pH bajo se producen restricciones en los procesos de oxidación (Danilewicz, 2007; del Álamo-Sanza et al., 2006; Oliveira et al., 2011). Un pH alto aumenta el grado de desprotonación del ácido tartárico, provocando la formación de complejos hierro-tartrato diméricos y triméricos (Yokoi et al., 1994) con lo que disminuye también el potencial de reducción del hierro (Green y Parkins, 1961). La tasa de oxidación disminuye a niveles de pH más bajos, volviéndose muy baja por debajo de pH 2 (Danilewicz, 2003).

2.5.3 Metales (hierro, cobre y manganeso)

Los metales son catalizadores de los fenómenos de oxidación, por lo que su presencia en el vino puede aumentar la capacidad de consumo de oxígeno. Los primeros estudios y con escasos medios para analizar los efectos de los metales, son los reportados por Ribereau-Gayon (1933), quien observó un efecto catalítico de las sales metálicas de cobre y hierro en la oxidación del vino. Luego, Berg y Akiyoshi (1956) observaron que el cobre, el hierro y sus mezclas, bajo condiciones de alta concentración de oxígeno, aceleraban las reacciones de pardeamiento del vino. Posteriormente se ha estudiado el efecto sobre la oxidación fenólica de la adición de sulfato de hierro, cobre y manganeso, donde se ha encontrado que el proceso oxidativo depende de la concentración de estos metales (Cacho et al., 1995). Estos resultados se oponen a los encontrados más tarde por Benítez et al. (2002), quienes no observaron influencia de las adiciones, en concentraciones típicas del vino, de sulfato de

cobre, hierro o manganeso, en el pardeamiento del vino de Jerez. Sin embargo, en concentraciones más altas que las encontradas en el vino, el hierro se correlaciona con niveles más altos de pardeamiento.

Los metales como el cobre y el hierro aumentan el consumo de oxígeno y aceleran los procesos de oxidación. El cobre junto con el hierro y el manganeso forma complejos estables con aminoácidos y polifenoles, lo que ocurren durante la maduración del vino y posterior almacenamiento. Estos complejos son determinantes en las características de envejecimiento, el aroma final del vino, el sabor e incluso el color (Tariba, 2011). Los niveles estudiados corresponden en el caso del hierro a 1 y 8 mg/l, el cobre a 0,1 y 0,8 mg/l y el manganeso a 1 y 4 mg/l.

El contenido de hierro en el vino depende principalmente del suelo donde se producen las uvas, el cual puede venir del ambiente y también de lo que la planta pueda absorber a través de las raíces (Galani-Nikolakaki et al., 2002). El potencial de reducción que posee el par redox Fe (III)/Fe (II) bajo las condiciones del vino permiten que el Fe(II) reaccione con el oxígeno y el Fe(III) reaccione con los polifenoles, todo eso con ayuda de sulfito (Danilewicz, 2016).

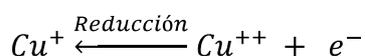
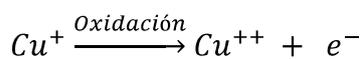
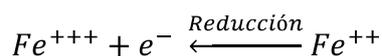
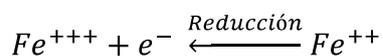
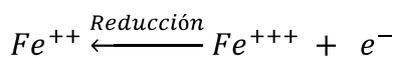
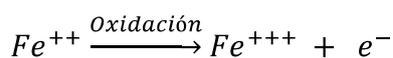
Algunas fuentes de cobre pueden ser la aplicación de pesticidas, fungicidas y fertilizantes que contengan este metal. Para combatir el mildiú, por ejemplo, se usan pesticidas como el sulfato de cobre, lo cual aumenta el contenido en el vino. También se puede mencionar el uso de cobre en el vino para eliminar olores asociados con los compuestos orgánicos de azufre que pueden formarse durante la fermentación y el envejecimiento del vino en botella (Ibanez et al., 2008). El contenido de cobre en el vino puede disminuir durante la fermentación, ya que se reduce formando sulfuros insolubles, los que se eliminan mediante sedimentación junto con las levaduras y lías (Kristl et al., 2003; Tromp y Klerk, 1988).

El contenido de manganeso en el vino también influye sobre el consumo de oxígeno en el vino, ya que este actúa como un catalizador (Oliveira et al., 2011; Waterhose y Laurie, 2006; Carrascón et al., 2018). Favorece la formación de acetaldehído durante la oxidación, lo que explica la influencia del Mn en la desaparición de compuestos fenólicos y taninos. El aumento de la concentración de Mn en el vino implica una mayor formación de acetaldehído y por tanto una mayor polimerización y posterior precipitación de compuestos fenólicos (Cacho et al., 1995). El manganeso juega un importante rol durante las primeras etapas del

consumo de oxígeno (Marrufo-Curtido et al., 2018) y está relacionado con el Fe³⁺ (III)-superóxido, ya que se propone que teóricamente el manganeso tiene sólo un estado redox estable en medio ácido como Mn²⁺, el que reacciona con el Fe³⁺ generando un oxidante fuerte Mn³⁺, el que en pequeñas cantidades es capaz de acelerar la oxidación de los diferentes polifenoles del vino (Danilewicz, 2016). Se ha visto que el Mn no puede realizar un ciclo redox de la misma manera que el Fe, sin embargo, el Mn (II) acelera la oxidación del Fe (II) en un modelo de vino saturado de aire (Danilewicz, 2016). El manganeso también influye en la autooxidación de sulfitos, siendo un importante catalizador de esta reacción, la que implica una reacción en cadena radical que es iniciada por la presencia de trazas de Fe, cuya presencia en el vino blanco puede aumentar significativamente la susceptibilidad del vino a la oxidación, cuya reacción es más evidente en presencia de altas concentraciones de Fe y Cu (Danilewicz, 2016).

Se ha visto que hay una interacción entre los metales presentes en el vino, ya que un contenido de manganeso por debajo de 0,8 mg/l impide que el hierro produzca su efecto oxidativo (Benítez et al., 2002). Así también como se pueden formar complejos entre el hierro y el cobre con proteínas, pectinas y fenólicos. La interacción tanino-metal sugiere que la disponibilidad de metales en el vino podría cambiar a medida que avanza la oxidación y la polimerización fenólica (Waterhouse y Laurie, 2006).

La presencia de metales como el hierro y el cobre catalizan las reacciones de oxidación, como se puede ver a continuación:



Como se ha visto anteriormente, la influencia de los metales sobre las reacciones que ocurren en el vino es un tema de mucho interés en el vino, ya que las diversas reacciones e interacciones que ocurren traen consecuencias en la calidad final del vino. A pesar del gran interés que existe en este tema, debido a la complejidad de reacciones y las infinitas características que pueda tener un vino es que se hace difícil el estudio que pueda comprender todos los posibles cambios que se producen en el vino.

2.5.4 Acetaldehído

El acetaldehído también ha sido estudiado dada su influencia en reacciones entre antocianos y flavanoles, las que son mediadas por el acetaldehído. La presencia de anhídrido sulfuroso libre también influye sobre este parámetro, de tal manera que puede combinarse con el acetaldehído generado durante la oxigenación moderada y es capaz de detener la evolución del vino, actuando, evitando la participación del acetaldehído en reacciones de combinación y polimerización de los antocianos y taninos, cuyas reacciones son responsables del color del vino y a la vez disminuyen la astringencia. El acetaldehído se forma por la acción de las levaduras durante la fermentación alcohólica y también puede hacerlo por la acción de las bacterias acéticas, por acción química del etanol o bien por la autooxidación de compuestos fenólicos (Liu y Pilone, 2000).

Resulta importante entender la acción en conjunto de los diversos parámetros que influyen sobre los cambios ocurridos en el vino y cómo afectan el consumo de oxígeno. Se ha visto que, con la presencia del oxígeno y condiciones de pH ácido, la velocidad de reacción de condensación vía acetaldehído es mayor, con lo que se ve favorecida la formación de acetaldehído.

2.6 Justificación y relevancia de las aportaciones

Las publicaciones “Development of a New Strategy for Studying the Oxygen Consumption Potential of Wine through the Grape Extract Evaluation”, “Influence of Oxygen Management on Color and Phenolics of Red Wines” y “New System for Simultaneous Measurement of Oxygen Consumption and Changes in Wine Color” se enmarcan en la línea centrada en el estudio del consumo de oxígeno de los vinos. Se trata de un eje de trabajo de gran importancia en el ámbito científico enológico, ya que el oxígeno en los vinos causa distintas modificaciones en sus características, modificaciones que se evalúan desde distintas perspectivas analíticas y tecnológicas. Las aportaciones presentadas en esta

memoria se enfocan en el estudio en profundidad de las cinéticas de consumo de oxígeno, así como en la definición de sus características como herramienta de diferenciación de vinos, y también en el estudio del impacto que distintos niveles de oxígeno tienen sobre las propiedades de los vinos, especialmente sobre su color.

La primera aportación realiza un resumen de los niveles de oxígeno alcanzados por el vino en distintas situaciones de bodega, poniendo de manifiesto su importancia en todo el proceso de elaboración y envejecimiento del vino. Las distintas cantidades incorporadas al vino provocan cambios en sus propiedades, y dependiendo del tipo de vino los efectos serán diferentes.

La segunda aportación presenta una publicación centrada en desarrollar una nueva estrategia para evaluar el potencial de consumo de oxígeno del vino a través de la evaluación de extractos de uva. Se pone especial atención en las condiciones de reconstitución de un vino, a partir de las uvas, optimizando las variables a emplear en dicha reconstitución para determinar las variables y los niveles a emplear para asegurar la mayor diferenciación de los vinos cuando se evalúa su comportamiento frente al oxígeno.

La tercera aportación presenta una publicación que describe el efecto de distintos niveles de oxígeno sobre la evolución del color y los compuestos fenólicos del vino. En este trabajo se estudia el efecto de la saturación con diferentes niveles de oxígeno en el vino, evaluando la cinética de consumo y el efecto sobre el color, capacidad antioxidante y los fenoles de tres tipos de vinos.

La cuarta aportación presenta una publicación sobre un innovador sistema para la medición simultánea del consumo de oxígeno y los cambios que se producen en el color cuando se va consumiendo el oxígeno. Este equipo resulta ser una herramienta que permite conocer qué cantidades exactas de oxígeno provocan cambios concretos en el color del vino terminado, durante su envejecimiento y almacenamiento.

Estos estudios forman parte de un trabajo que integra metodologías, conocimiento y herramientas que permiten mejorar el conocimiento existente con respecto a la caracterización de la cinética de consumo de oxígeno. Primero se desarrolla una estrategia basada en extractos de uva, permitiendo una evaluación temprana y preventiva del potencial de consumo de oxígeno, luego se proporcionan datos de cómo la manipulación del oxígeno en diferentes niveles de concentración afecta las características claves del vino y, finalmente

se ofrece una solución tecnológica que ha integrado los conocimientos previos del impacto del oxígeno en el vino, y que ofrece una aplicación práctica y efectiva en el mundo del vino.

Aunque los tres estudios experimentales tienen enfoques diferentes, todos forman parte de un cuerpo coherente de investigación que abarca desde la evaluación inicial del potencial de consumo de oxígeno de un vino hasta la gestión y seguimiento de los cambios y el efecto final de dicho consumo, ofreciendo una visión integral y herramientas que permitirán una mejor calidad de los vinos y estabilidad que será posible gracias a la información obtenida, mejorando la gestión del oxígeno.

En conjunto, estas investigaciones proporcionan un enfoque integral para la gestión del oxígeno en el vino, ofreciendo una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo fue realizar la caracterización de la cinética de consumo de oxígeno de diferentes vinos y de la relación con sus propiedades.

Con el fin de lograr este objetivo se plantearon diferentes objetivos específicos, que se fueron desarrollando a lo largo de todo el progreso de esta tesis doctoral.

Los objetivos específicos fueron los siguientes:

- Realizar una exhaustiva búsqueda de información que permita poner en contexto la influencia del oxígeno en el vino desde la vendimia hasta el embotellado y guarda del vino.
- Desarrollar un procedimiento de reconstitución de un vino a partir de un extracto de uva.
- Optimizar el procedimiento de saturación de las muestras para asegurar su reproducibilidad y repetitividad.
- Evaluar la capacidad de consumir oxígeno de un vino luego de ser expuesto a diferentes niveles de oxígeno durante la saturación y ser almacenado en distintas condiciones, lo que se realizará a través del estudio de diferentes parámetros que definen la cinética de consumo de oxígeno.
- Estudiar el efecto de la exposición y consumo de oxígeno de un vino en los cambios de color y perfil espectral de distintos vinos.
- Realizar la medida y estudio simultáneo del consumo de oxígeno y los cambios en el espectro visible del vino.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Elaboración de extractos de uva

Los extractos de uva monovarietales han sido elaborados a partir de dos variedades de uva diferente, dos de Tempranillo de Dominio Pingus (DO Ribera del Duero) y uno de Garnacha de Bodega Ramon Bilbao (DOCa Rioja). Estas muestras para el desarrollo del CAPÍTULO 2 y CAPÍTULO 3 han sido suministradas por el laboratorio de Análisis del Aroma y Enología (LAAE) de la Universidad de Zaragoza, España. El método de obtención ha sido publicado por [Alegre et al. \(2020a\)](#).

La preparación de los extractos se realizó como se describe brevemente a continuación. Se pesaron 10 kg de uva de cada variedad, luego fueron despalilladas y trituradas en presencia de etanol al 15 % (v/v) y 5 g/l de metabisulfito de potasio (Merk, Alemania), se maceraron durante 7 días a una temperatura de 13 °C y posteriormente fueron prensadas, filtradas, obteniéndose un volumen total de 7 l, los que se almacenaron a 5 °C en oscuridad.

El mosto etanólico obtenido fue desalcoholizado en un sistema de rotavapor Buchi R-215 equipado con bomba de vacío V-700 de Buchi, Flawil, Suiza, y se mantuvo a 23 °C y a una presión de 20 mbar durante 3 horas, obteniendo un volumen total de 410 ml que contenía entre un 2 y 3 % (v/v) de etanol. Posteriormente, se hizo pasar por un cartucho preparado de C18 de 10 g previamente acondicionado con 44 ml de metanol, seguido de 44 ml de agua milliQ con etanol al 2%. Los cartuchos se lavaron con 88 ml de agua milliQ a pH 3,5 y se secaron dejando pasar aire a través de ellos. Finalmente, los extractos fueron recuperados mediante elución con 100 ml de etanol, conservándose en medio etanólico y congelación a -18 °C.



Figura 18. Variedades de uva

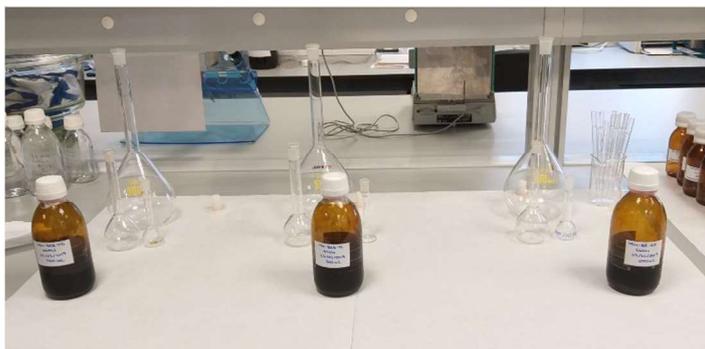


Figura 19. Extractos de uva de variedades (GEw-A, GEw-B y GEw-C)

4.2 Reconstitución de los extractos

El método de reconstitución consiste en la elaboración de un vino a partir de estos extractos de uva monovarietales, para así simular al vino que podría obtenerse desde esas uvas, la puesta a punto de este proceso se describe en el CAPÍTULO 2. Estos vinos obtenidos fueron la base de estudio de la capacidad de consumir oxígeno de esos futuros vinos. Por ello, y para garantizar la máxima diferenciación de las muestras a través de su cinética y evaluar su capacidad de consumo de oxígeno, en la reconstitución de los vinos se establecieron parámetros que fueron estudiados en dos niveles de concentración, para estudiar su influencia en el consumo de oxígeno de estos vinos. Estos parámetros correspondieron al pH, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , grado alcohólico y acetaldehído.

4.3 Saturación con aire

Realizar el estudio de la cinética de consumo de oxígeno de un vino saturado de aire, hace necesario seguir un riguroso procedimiento de saturación, para después hacer el registro continuo del consumo de oxígeno de la muestra en estudio (del Álamo-Sanza et al., 2021). El procedimiento de saturación de aire se realiza con aire atmosférico atemperado a la temperatura a la que se van a realizar las medidas del consumo de oxígeno. El aire utilizado para la saturación se debe atemperar para mantener la misma temperatura de trabajo, evitando fluctuaciones en la concentración de oxígeno debido a las variaciones de temperatura. Para ello, en el caso de realizar las cinéticas de consumo a 35 °C, es necesario que el aire atravesase una conducción situada dentro de la cámara atemperada a 35 °C antes de introducirse en las muestras. Cuando las cinéticas se van a realizar a 16 °C, se trabajó en una sala con las muestras y el aire a dicha temperatura. Se dispone de 6 difusores de acero inoxidable con un tamaño de poro de 5 μm y una vez las muestras alcanzan la temperatura de consigna, la saturación se realiza durante 5 minutos, manteniendo una velocidad de flujo

de aire atmosférico > 1 ml/min y burbujas muy pequeñas (consideraciones previamente descritas por Näykki et al. (2013)).

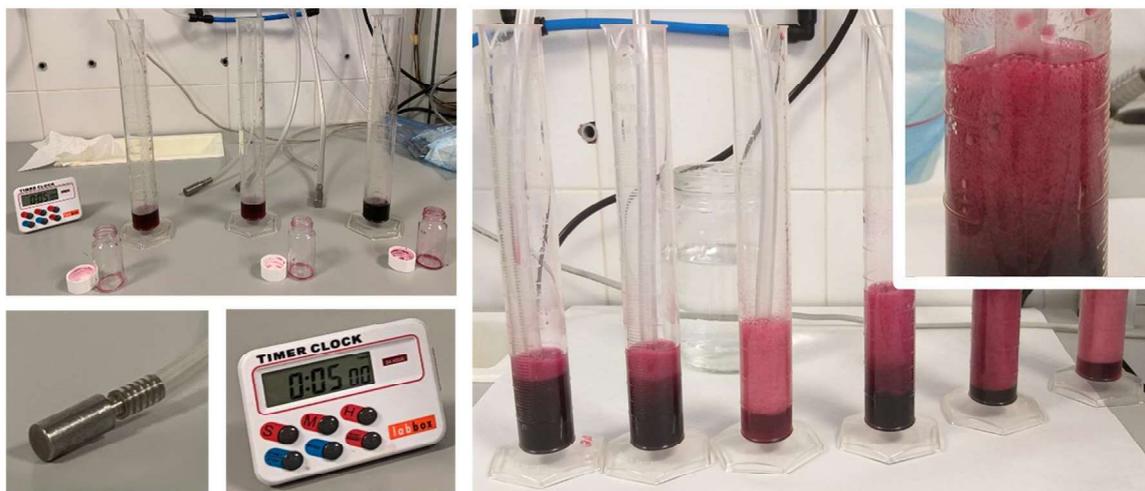


Figura 20. Procedimiento de saturación con aire

4.4 Saturación con niveles controlados de oxígeno

Los gases utilizados para saturar con diferentes niveles de oxígeno corresponden a nitrógeno, oxígeno y argón (Carbueros Metálicos, Air Products Group, Barcelona, España). La dosificación se realizó utilizando las cantidades necesarias para alcanzar cada uno de los niveles con un mezclador de gases Gm-3 (Sensor Sense, Nijmegen, Países Bajos). En el caso del nivel cero de oxígeno, condiciones de anoxia, la muestra se saturó con argón, trabajando a una P_{atm} de 937 hPa. Cada saturación se realizó utilizando un microdifusor cerámico a un caudal inferior a 1 ml/min, siguiendo el procedimiento establecido por Näykki et al. (2013).

Los cinco niveles de saturación alcanzados, cuando se trabaja a 16°C (condiciones del experimento descrito en el CAPÍTULO 3), corresponden a un promedio de 125 hPa (5,8 mg/l) para la saturación 1, un promedio de 167 hPa (7,8 mg/l) para la saturación 2, un promedio de 245 hPa (11,5 mg/l) para la saturación 3, un promedio de 286 hPa (13,4 mg/l) para la saturación 4 y finalmente para las condiciones de anoxia, los niveles de oxígeno fueron en promedio de 0 hPa.



Figura 21. Saturación con diferentes niveles de oxígeno

4.5 Medición del consumo de oxígeno

La medida del consumo de oxígeno se realizó en un SensorVial SV-PSt5 de vidrio de 2 ml (Precision Sensing GmbH, Regensburg, Alemania). Estos viales son herméticos y tienen un sensor de oxígeno integrado y ópticamente aislado en el fondo. Los tapones originales se reemplazaron por tapones con válvula de muestreo y ventilación (Mininert precision sampling valves 13 mm screw cap; Restek Corporation, PA, United States) que constan de un cuerpo de PTFE y una membrana y junta de PTFE adicionales para garantizar la estanqueidad al aire, este cambio fue realizado porque los nuevos tapones permiten no crear sobrepresión dentro de los viales al momento de cerrar los tapones, ya que estos quedan totalmente llenos del vino, y los nuevos tapones permiten a través de la válvula mantener la presión interna igual a la presión externa del vial. Los sensores se leen con el lector SDR SensorDish® (Precision Sensing GmbH, Regensburg, Alemania). Los SensorVial encajan en una placa de 24 pocillos, los que están ajustados para encajar cada uno en el lector SDR (Figura 32). El programa PreSens – SDR tiene una configuración que permite establecer intervalos de medida, pudiendo realizar el cambio una vez comenzado el seguimiento del consumo de oxígeno (Figura 33).

La calibración del sistema se realiza de acuerdo con el fabricante. Se realiza a la temperatura de trabajo, es decir, 16 o 35 °C dentro de la cámara termostática donde se realiza el estudio. Se realizan mediciones en agua libre de oxígeno (0 % saturación de aire) y aire saturado

(100 % saturación de aire). Para el 0 % se prepara a base de un reductor fuerte, en este caso, ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Panreac, Barcelona, España) a una concentración de 30 g/l. También puede ser usado sulfito de sodio (Na_2SO_3) en 100 ml de agua pura (MilliQ).

Una vez terminado el procedimiento de saturación, se tiene especial cuidado en tardar el menor tiempo posible para asegurar que todos los vinos estén en las mismas condiciones de saturación al momento de comenzar la medida en los 24 canales o pocillos.



Figura 22. SensorVial en placa de 24 pocillos

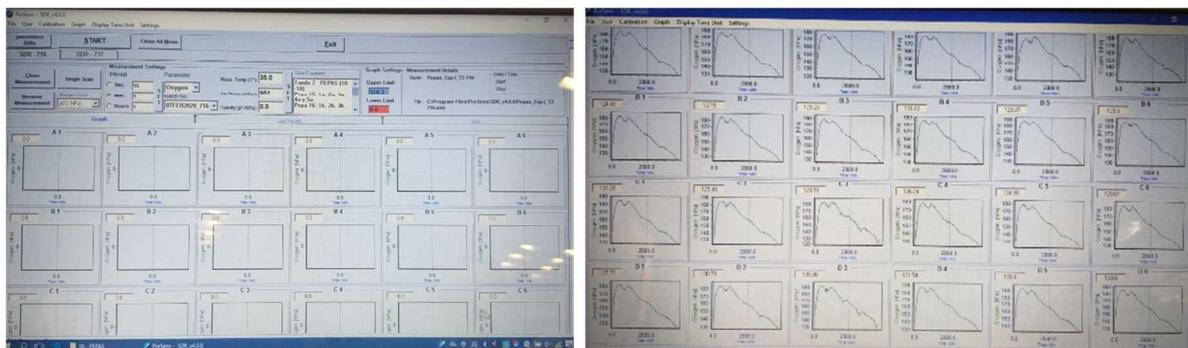


Figura 23. Programa PreSens - SDR para el registro y seguimiento del consumo de oxígeno.

4.6 Procesado de los datos de la curva de consumo

Los datos del consumo de oxígeno fueron procesados previamente para eliminar el posible ruido inicial de las lecturas de oxígeno disuelto y los valores estáticos finales. Para ello, se procedió a eliminar los datos iniciales antes del valor máximo registrado al inicio del consumo, y los datos finales que se encontraban sobre el valor mínimo de consumo registrado, considerando una ventana de tiempo de una hora de medida (Nevares et al., 2017; Sánchez-Gómez et al., 2020).

Para estudiar la cinética de consumo de oxígeno, se realizaron previamente ajustes para representar la tasa de consumo de oxígeno que indica el consumo de oxígeno. El estudio previo realizado por Nevares et al. (2017) indica que el método fenomenológico se ajusta a los datos reales de dicho consumo. Por esta razón para realizar el estudio de la cinética de consumo del vino y con los resultados del estudio para analizar la curva de consumo. La cinética de consumo de oxígeno se puede representar con una función (figura 24), de la cual se pueden extraer una serie de parámetros estadísticos. Los parámetros estadísticos extraídos de la función derivada pueden describir la cinética de consumo de oxígeno.

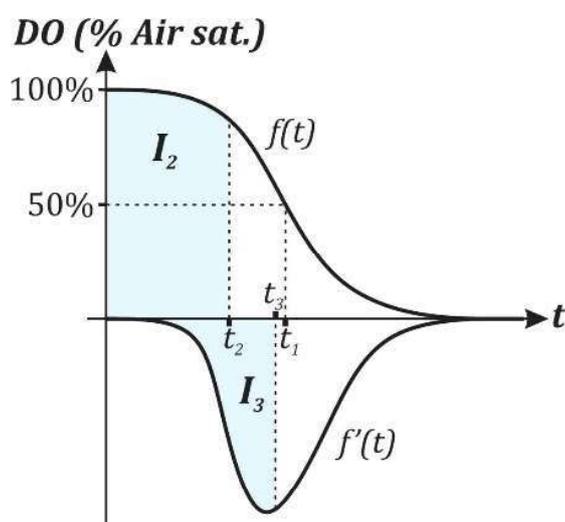


Figura 24. Representación gráfica de la curva de consumo de oxígeno $f(t)$, su función derivada $f'(t)$ y las tres características utilizadas para describir la capacidad de consumo de oxígeno de los vinos (t_1 , t_2 y t_3), donde I_2 y I_3 representan la mitad del área total bajo la curva de consumo de oxígeno y su función derivada, respectivamente (Nevares et al., 2017).

Una vez procesados los datos, y eliminados los datos iniciales y finales para eliminar el posible ruido de estas lecturas, se procede a analizar las tres repeticiones correspondientes a cada una de las fracciones fenólicas reconstituida y a continuación se promedian las tres

cinéticas de consumo de oxígeno medidas para cada uno de los extractos reconstituidos para obtener la curva cinética de oxígeno media para cada muestra.

4.7 Parámetros de la cinética de consumo

De cada curva cinética se extraen una serie de parámetros que son representativos y permiten conocer y diferenciar las características de los vinos y los cambios que se producen en la medida que el vino consume el oxígeno, logrando caracterizarla y diferenciarla.

Dado el estudio del comportamiento de los vinos luego de la saturación con aire, es que se han determinado diferentes características que presentan los vinos, permitiendo identificar vinos que tienen un rápido consumo de oxígeno al inicio de la cinética y otros que presentan un lento consumo durante todo el tiempo que se desarrolla la cinética de consumo.

Luego de un exhaustivo estudio del consumo de oxígeno y desarrollar un procedimiento de saturación de aire para determinar un modelo de ajuste que permite caracterizar la cinética de consumo, se establecieron una serie de parámetros cinéticos diferenciadores (Nevares et al., 2017; Sánchez-Gómez et al., 2020).

El oxígeno máximo designado como O_{max} corresponde al oxígeno máximo o inicial de la curva de consumo. Mientras mayor es este valor mayor es la capacidad del vino de asumir oxígeno en la saturación. La unidad de medida es hPa.

- El **oxígeno mínimo** designado como O_{min} corresponde al oxígeno mínimo, final o residual de la curva de consumo. Mientras menor es este valor, mayor es la capacidad de consumir oxígeno. La unidad de medida es hPa.
- El oxígeno total consumido designado como ΔO_{max_min} corresponde al **oxígeno total consumido** durante el desarrollo de la cinética, siendo la diferencia entre O_{max} y O_{min} . La unidad de medida es hPa.
- El tiempo para alcanzar el oxígeno mínimo designado como to_{min} corresponde al **tiempo que tarda un vino en consumir todo el oxígeno** que le es posible consumir luego de alcanzar la saturación. Este valor es mayor cuanto más lentamente pueda consumir el oxígeno el vino. La unidad de medida es horas (h).

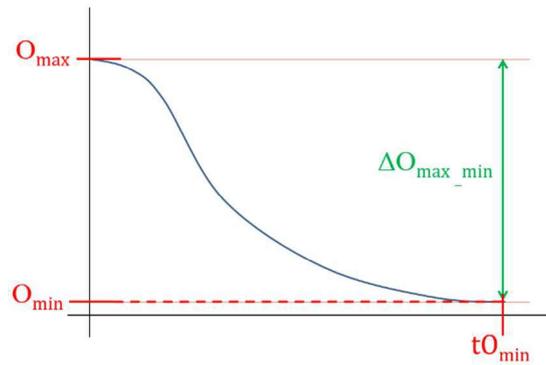


Figura 25. Representación gráfica de parámetros O_{max} , O_{min} , ΔO_{max_min} y tO_{min}

- El oxígeno medio designado como O_{mid} corresponde al **nivel de oxígeno consumido en la primera mitad del tiempo total de consumo**. Mientras mayor es este valor, el vino consume menos oxígeno o presenta un consumo más lento. La unidad de medida es hPa.

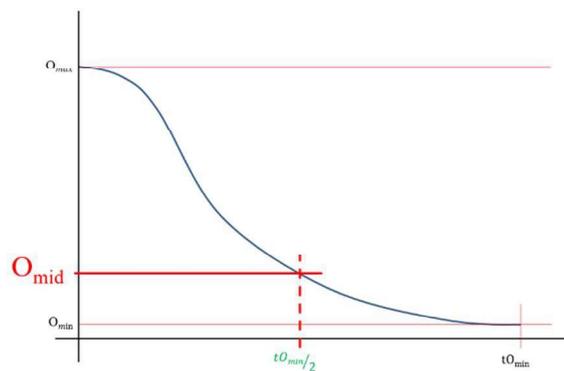


Figura 26. Representación gráfica de parámetro O_{mid}

- El oxígeno intermedio designado como O_{int} corresponde a la **mitad del oxígeno total consumido**. Este valor es mayor cuanto mayor es O_{max} y mayor es el consumo de oxígeno, considerando también que será aún mayor cuando el consumo se realice en un periodo de tiempo menor. La unidad de medida es hPa.
- El tiempo al oxígeno intermedio designado como tO_{int} corresponde al **tiempo que se tarda en consumir O_{int}** , es decir, la mitad del oxígeno total consumido. El valor será mayor cuanto menos avidez tenga el vino por el oxígeno y su consumo sea más lento. La unidad de medida es horas (h).

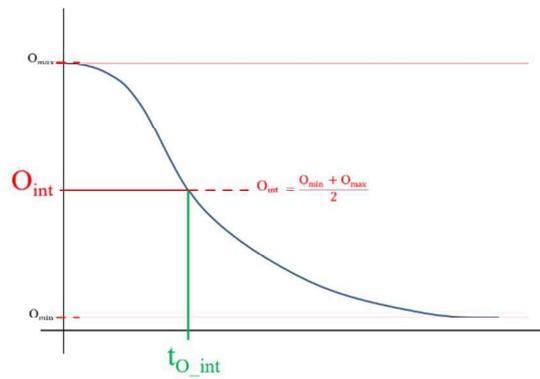


Figura 27. Representación gráfica de parámetro O_{int} y t_{O_int}

- El oxígeno al 90% designado como O_{90} corresponde al **oxígeno cuando queda por consumir el 90% del oxígeno total consumido**, es decir, cuando sólo se ha consumido el 10%. Este valor es mayor cuanto mayor es O_{max} , ya que son parámetros que están muy próximos en la curva cinética. La unidad de medida es hPa.
- El oxígeno al 10 % designado como O_{10} corresponde al **oxígeno cuando queda por consumir el 10% del oxígeno total consumido**, es decir, cuando se ha consumido el 90%. Este valor es menor cuanto menor sea O_{min} , ya que son parámetros que están muy próximos en la curva cinética. La unidad de medida es hPa.
- El oxígeno entre el 90 y 10% designado como ΔO_{90_10} corresponde al **oxígeno consumido entre el 90 y el 10% del oxígeno total consumido**, es decir, corresponde al 80 % del total de oxígeno consumido. Este valor será mayor cuanto mayor sea el consumo de oxígeno del vino. La unidad de medida es hPa.
- t_{90} corresponde al **tiempo que tarda un vino en consumir el 10% del oxígeno total consumido**, es decir, cuando le queda el 90% del oxígeno por consumir. Este parámetro será mayor cuanto más lento sea el consumo de oxígeno del vino. La unidad de medida es horas (h).
- t_{10} corresponde al **tiempo que tarda un vino en consumir el 90% del oxígeno total consumido**, es decir, cuando le queda el 10% del oxígeno por consumir. Este parámetro será mayor cuanto más lento sea el consumo de oxígeno del vino. La unidad de medida es horas (h).

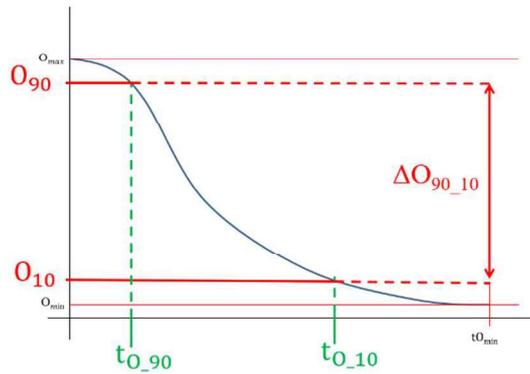


Figura 28. Representación gráfica de parámetros O_{10} , O_{90} , $\Delta O_{90_{10}}$, $t_{O_{90}}$ y $t_{O_{10}}$

- $\Delta t_{O_{90_{10}}}$ corresponde a la **variación de tiempo entre el tiempo cuando se ha consumido el primer 10% y el tiempo cuando se ha consumido el 90% del oxígeno total consumido**. La unidad de medida es horas (h).

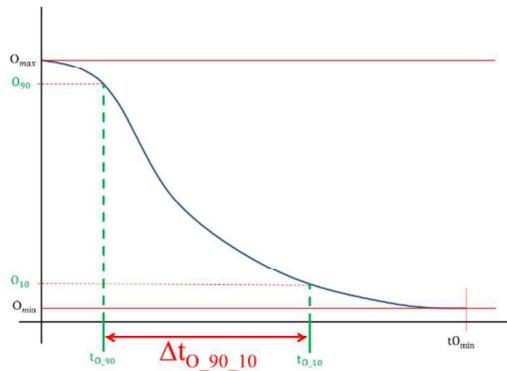


Figura 29. Representación gráfica de parámetro $\Delta t_{O_{90_{10}}}$

- $t_{R_{min}}$ corresponde al **tiempo que se tarda en alcanzar la tasa mínima de consumo de oxígeno**, lo cual suele ocurrir al final del consumo de oxígeno. Cuanto sea más cercano a $t_{O_{min}}$ el valor, significa que tarda más tiempo en alcanzar la tasa mínima de consumo. La unidad de medida es horas (h).
- El parámetro t_{A50} corresponde al **momento en el que el área bajo la curva de la cinética es la mitad del área total bajo la curva**. Este parámetro también fue nombrado como OCRI en otros trabajos (Nevares et al., 2017). La unidad de medida es horas (h).
- $A_{max_{min}}$ corresponde al **área bajo la curva entre O_{max} y O_{min} , considerando toda el área bajo la curva de consumo**. Este valor es mayor cuanto más lento es el

consumo de oxígeno y cuanto mayor sea el valor de O_{\min} . La unidad de medida es hPa/h.

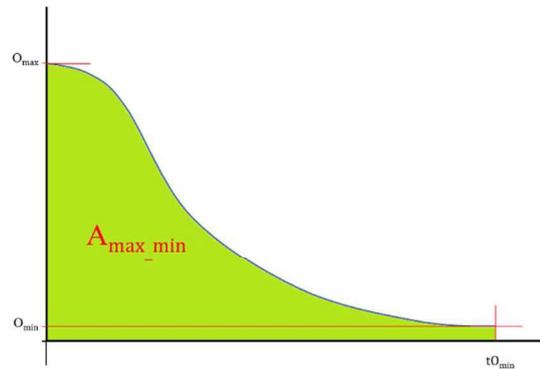


Figura 30. Representación gráfica de parámetro $A_{\max_{\min}}$

- $AO_{\max_{\min}}$ corresponde al **área bajo la curva entre O_{\max} y O_{\min}** sin considerar el área bajo la curva que se encuentra bajo el valor de oxígeno de O_{\min} . Un menor valor de este parámetro representa una mayor avidez por el oxígeno, ya que significa que el oxígeno se ha consumido rápidamente. La unidad de medida es hPa/h.

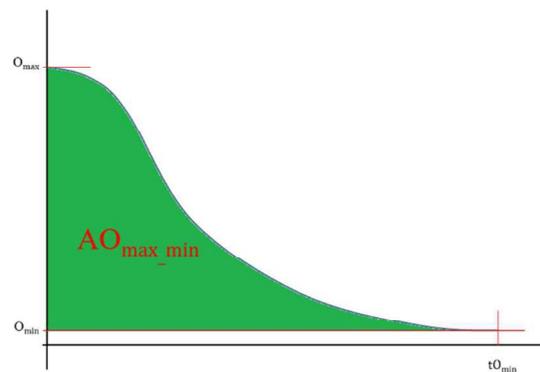


Figura 31. Representación gráfica de parámetro $AO_{\max_{\min}}$

- El parámetro $A_{90_{10}}$ corresponde al **área bajo la curva entre el 90% y el 10%**, es decir el 80% del total de oxígeno consumido. Un mayor valor representa una menor avidez por el oxígeno, es decir, cuando el oxígeno se consume lentamente. La unidad de medida es hPa/h.

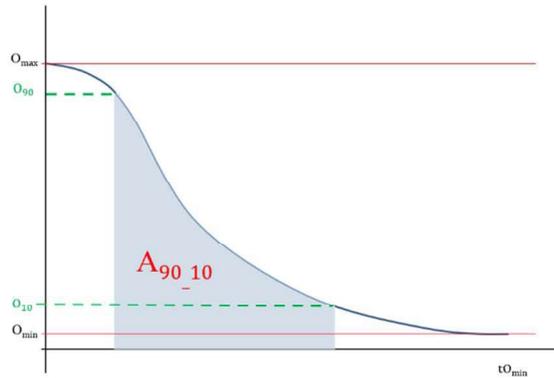


Figura 32. Representación gráfica de parámetro A_{90_10}

- A_{90_10} corresponde al **área bajo la curva entre el 90% y el 10%**, es decir el 80% del total de oxígeno consumido. Lo que lo diferencia del anterior es que este parámetro **no considera el área bajo el valor de O_{min}** . La unidad de medida es hPa·h.

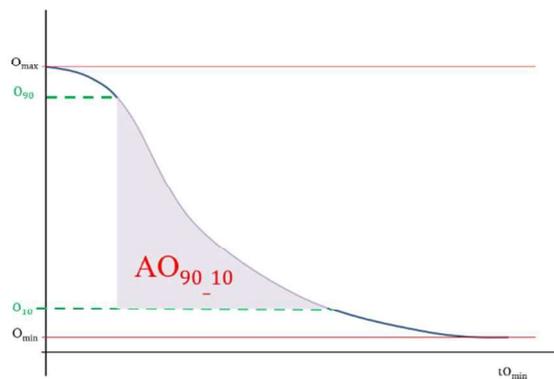


Figura 33. Representación gráfica de parámetro AO_{90_10}

- El parámetro R_{max} corresponde a la **velocidad de consumo de oxígeno** de un vino. Un valor mayor representa un rápido consumo y por lo tanto una mayor avidez por el oxígeno. La unidad de medida es hPa/h.
- El parámetro R_{medio} corresponde al **área dividida por el tiempo que tardó en consumir todo el oxígeno** que le fue posible consumir. La unidad de medida es hPa/h.
- V_{cons} corresponde a la **tasa de consumo del oxígeno total consumido**. Un valor mayor representa una mayor velocidad de consumo de oxígeno. La unidad de medida es hPa/h.

- $V_{\text{cons10\%}}$ corresponde a la **tasa de consumo del primer 10% de oxígeno** consumido. Este parámetro representa la velocidad de consumo de oxígeno inicial. La unidad de medida es hPa/h.

4.8 Análisis químicos

El análisis del color y la capacidad antioxidante de los vinos es fundamental para evaluar su calidad y características sensoriales. A continuación, se describen los métodos analíticos utilizados para estudiar el vino, como lo es el color a través de la espectrofotometría, el Índice de Polifenoles Totales (IPT), la capacidad antioxidante mediante los ensayos ABTS y DPPH, y la cuantificación de antocianinas.

4.8.1 Color

La espectrofotometría es una técnica analítica que mide la absorción de luz de diferentes longitudes de onda. En el mundo del vino, se utiliza para determinar el color y concentración de compuestos fenólicos. Se mide la intensidad de color como la suma de las absorbancias a 420 nm (amarillo), 520 nm (rojo) y 620 nm (azul), según lo definido por [Glories \(1984\)](#). El equipo utilizado es un espectrofotómetro UV/vis LAMBDA 25 de PerkinElmer (Waltham, MA, EE. UU.) conectado a una computadora. El color por CIELAB, corresponde a un método ampliamente utilizado para la cuantificación objetiva del color, el que permite una representación tridimensional del color, proporcionando una medición precisa y reproducible que es independiente de la luz y del observador. Las tres coordenadas corresponden a L^* que representa la luminosidad, con valores que van de 0 (negro) a 100 (blanco), a^* que indica la posición en el eje rojo-verde, con valores positivos que representan rojos y valores negativos que representan verdes y b^* que indica la posición en el eje amarillo-azul, con valores positivos que representan amarillos y valores negativos que representan azules. Para la medida con el espectrofotómetro, se mide la absorbancia en el rango visible (generalmente se hace un barrido de 280 – 780 nm). El software del espectrofotómetro calcula y proporciona directamente los valores de L^* , a^* y b^* .



Figura 34. Espectrofotómetro UV/vis LAMBDA 25 de PerkinElmer

4.8.2 IPT

El índice de polifenoles totales (IPT) es un indicador que cuantifica el contenido total de polifenoles en el vino, incluyendo taninos y antocianinas, entre otros. El procedimiento se analiza midiendo la absorbancia de la muestra con una dilución de 1:25, a 280 nm en una celda de cuarzo de 10 mm utilizando el método Ribereau-Gayon (1970). Esta longitud de onda corresponde a donde los polifenoles muestran una alta absorbancia y el valor obtenido se correlaciona con la concentración de estos compuestos.



Figura 35. Diluciones para IPT

4.8.3 Capacidad antioxidante (ABTS y DPPH)

La capacidad antioxidante de un vino se evalúa utilizando ensayos que miden la capacidad de los compuestos presentes para neutralizar radicales libres. Dos de los métodos más utilizados para medir la capacidad antioxidante corresponden a: ABTS y DPPH. Para el primero, se sigue el método de [Re et al. \(1999\)](#), pero con algunas modificaciones. Brevemente, se disuelve una solución de ABTS (sal de diamonio del ácido 2,29-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6sulfónico, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) en agua hasta una concentración de 7 mM. Luego se produce el catión radical ABTS (ABTS•+) haciendo reaccionar la solución madre de ABTS con persulfato de potasio 2,45 mM (peroxdisulfato dipotásico, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) y se deja reposar la mezcla en la oscuridad a temperatura ambiente durante 12 a 16 horas antes de su uso. Para la reacción, se mezclan 50 µl de la muestra diluida con 1,95 ml de solución ABTS•+ diluida en etanol (Etanol absoluto AGR ACS ISO, Labbox Labware, Vilassar de Dalt, Barcelona, España), cuya absorbancia inicial a 734 nm fue $0,700 \pm 0,020$, y luego se incuba a $35 \pm 0,2$ °C durante 50 minutos. Se debe preparar solución ABTS para cada lote de muestra si hay más de un día de diferencia en la analítica.



Figura 36. Detalle del ensayo ABTS

Para el análisis DPPH, se considera el método (Brand-Williams, Cuvelier y Berset 1995), con algunas modificaciones. Brevemente, se disuelve una solución de DPPH (2,2-Difenil-1-picrilhidrazilo, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) en etanol (Etanol absoluto AGR ACS ISO, Labbox Labware, Vilassar de Dalt, Barcelona, España) a 6×10^{-5} M. Para la reacción, se mezclan 50 µl de la muestra diluida con 1,95 ml de solución DPPH• diluida (cuya absorbancia inicial a 515 nm estuvo entre 0,500 – 0,700) y luego se incuba a $25 \pm 0,2$ °C

durante 60 minutos. Se prepara solución DPPH para cada dos lotes de muestra, la cual incluye el consumo de oxígeno inicial (V_o) y posterior (V_f) de cada uno de ellos.



Figura 37. Detalle del ensayo de DPPH

Para ambos métodos se realiza la misma dilución, la cual coincide con la realizada para la medición del IPT: 1:25. Para el blanco se utiliza agua pura. Para ambos, se utiliza trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametocroman-2-carboxílico, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) como estándar antioxidante. Se prepara una solución concentrada de trolox (30 mM) en etanol (etanol absoluto AGR ACS ISO, Labbox Labware, Vilassar de Dalt, Barcelona, España), y se realiza la calibración correspondiente con cinco puntos (de 0,05 – 1 mM) y lineal. Se obtienen coeficientes de regresión entre 0,98 y 0,99. Se construye una curva de calibración para cada ensayo. En todos los casos las muestras (muestras, blanco o trolox) se analizan por duplicado o triplicado, dependiendo de las condiciones establecidas para el experimento. La capacidad antioxidante se calcula como las diferencias entre las absorbancias del blanco correspondiente y la muestra.

4.8.4 Antocianinas

Las antocianinas son los principales pigmentos responsables del color rojo y púrpura en los vinos tintos. Su cuantificación proporciona información sobre la calidad y la intensidad del color del vino. El análisis de las cinco antocianinas principales de los vinos, delfinidina-3-O-glucósido (Df-3-Gl), cianidina-3-O-glucósido (Cn-3-Gl), petunidina-3-O-glucósido (Pt-3-Gl), peonidin-3-O-glucósido (Pn-3-Gl) y malvidin-3-O-glucósido (Mv-3-Gl) se realiza mediante el método descrito por [del Álamo Sanza et al. \(2004\)](#). La separación cromatográfica se realiza en una columna Fortis C18 (con un tamaño de partícula de 5 μ m,

una longitud de 250 mm y un diámetro de 4,6 mm) (Sugelabor, España). Las antocianinas se eluyen utilizando un gradiente de caudal de 0,8 ml/min de los disolventes (A) metanol, (B) metanol:agua:ácido fórmico (45:45:10) y (C) ácido fórmico:agua (15:85) siguiendo el gradiente a tiempo cero A:B:C (0:25:75) cambiando en 25 min a A:B:C (0:80:20) mantenido 10 minutos y de 38 a 43 min A:B:C (100:0:0). con una temperatura de columna de 30 °C. El volumen de muestra inyectada es de 40 µl y con cuantificación a 528 nm por ser el predominante. El análisis cuantitativo se realiza mediante el método estándar externo basado en malvidina-3-O-glucósido (Mv-3-Gl). Se obtienen coeficientes de regresión entre 0,98 y 0,99. Se construye una curva de calibración para cada ensayo.

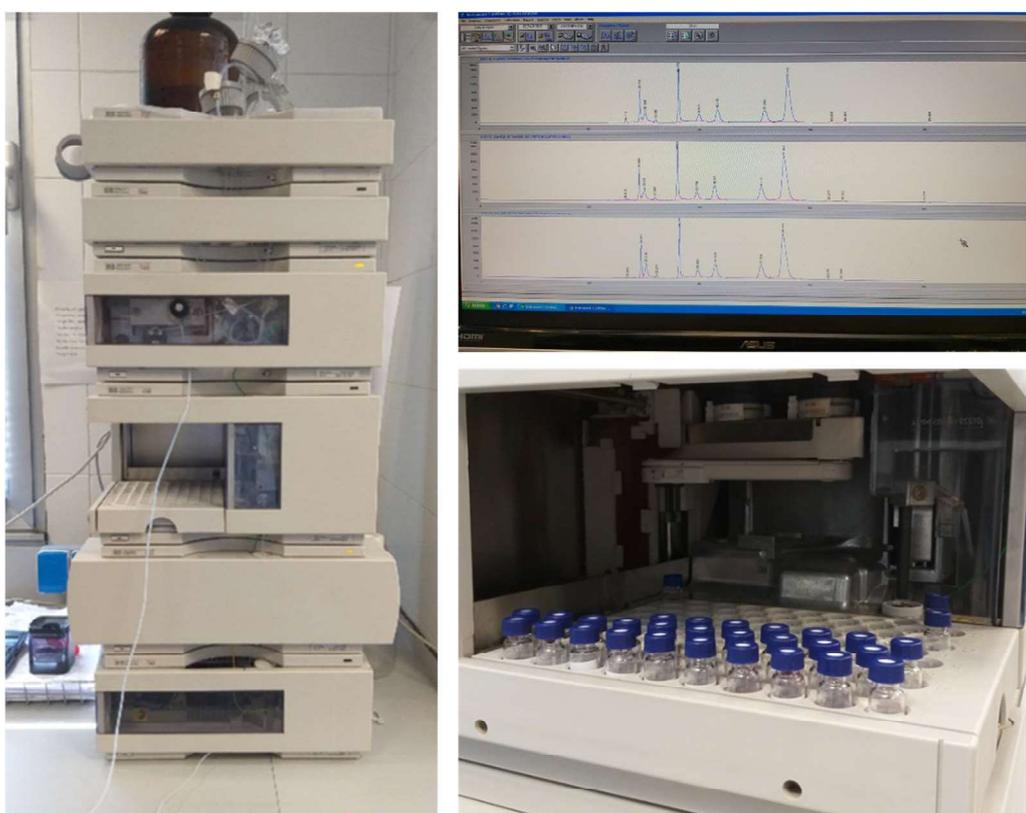


Figura A). Equipo HPLC-DAD

4.9 SpectroO₂

El equipo SpectroO₂ fue diseñado y construido por el grupo UVaMOX para estudiar y cuantificar de forma precisa el consumo de oxígeno de un vino y al mismo tiempo los cambios que se producen en el espectro a medida que se va consumiendo el oxígeno.

La puesta a punto del equipo se realizó con el desarrollo de pruebas de estanqueidad para corroborar lo hermético de las celdas de cuarzo, evitando la entrada de oxígeno atmosférico al interior de ellas, y también se realizaron pruebas de repetibilidad, para confirmar la igualdad de las condiciones y medidas de las nueve cubetas de cuarzo. Posteriormente se realizó un experimento con vinos reales estudiando los resultados arrojados por el equipo, todo ello se recoge en el CAPÍTULO 4 de este documento.

4.9.1 Descripción del equipo

El equipo cuenta con nueve celdas de cuarzo de 2 mm de espesor (*Figura 43*) cerradas con un tapón de rosca y un sello de butilo, que es provisto de una aguja de un diámetro de 0,5 y 25 mm de longitud. Las cubetas van montadas sobre un carril de 9 posiciones con un sistema automatizado de desplazamiento, el que permite realizar las medidas de contenido de oxígeno y el espectro con los dispositivos de medida posicionados en un punto fijo.

La medida del contenido de oxígeno se realiza con un sistema de medición de alta precisión, que consta de un detector modelo Piccolo2-OEM (PyroScience GmbH, Aachen, Alemania), que realiza la medida de la presión parcial de oxígeno disuelto en líquido y gas, cuenta con un sensor de temperatura externo. En cada celda de cuarzo se encuentra pegado en el interior un sensor PSt3 Oxygen-Sensitive Spots (PreSens Precision Sensing GmbH, Regensburg, Alemania). Se realiza una calibración en dos niveles de acuerdo con el protocolo del fabricante, con 0 % de air sat. y 100 % de air sat.

El espectrofotómetro corresponde a un Ocean Optics HR4000 (Ocean Optics, a Halma Company, Dunedin, FL, USA), de alta resolución óptica, equipado con un detector de matriz CCD de 3648 elementos de alta sensibilidad Toshiba, el que permite medir la absorbancia en el rango de 390 a 800 nm. El equipo cuenta con un sistema de control de temperatura tipo Peltier, que permite regular y mantener la temperatura de trabajo con una precisión de 0,1 °C. Para mantener la temperatura del equipo se dispone de una tapa de color negro que permite mantener la temperatura del área de trabajo donde se encuentran las cubetas y además aísla de la interferencia de la luz para la medida del espectro de la muestra.

El software que controla el sistema fue desarrollado en Labview (National Instruments Corporation, Austin, TX, EE. UU.) y permite gestionar el dispositivo, tanto calibración del equipo, como programar las medidas y el almacenamiento de los datos.



Figura 38. Detalles del equipo SpectrO₂

4.9.2 Puesta a punto de SpectrO₂

Se evaluaron tanto la estanqueidad de las cubetas de cuarzo, como la repetibilidad de las mediciones de espectro y oxígeno.

4.9.2.1 Estanqueidad

Las pruebas de estanqueidad consistieron en corroborar la estanqueidad de las celdas, estas debes ser estancas para evitar la entrada de oxígeno atmosférico en las cubetas de cuarzo, evitando así interferencias durante la medición del contenido de oxígeno disuelto en la medida de la cinética de consumo de oxígeno disuelto.

La estanqueidad se evaluó llenando las celdas de cuarzo con una mezcla de gases (aire y nitrógeno de Carburos Metálicos, Air Products Group, Barcelona, España) y oxígeno (Carburos Metálicos, Air Products Group, Barcelona, España). Se establecieron diferentes y conocidos niveles de concentración de oxígeno, entre 3 y 165 hPa. La mezcla de gases se realizó con un mezclador de gases Gm-3 (Sensor Sense, Nijmegen, Países Bajos), los resultados se describen ampliamente en el CAPITULO 4

4.9.2.2 *Repetibilidad*

Para la repetibilidad del espectro del vino, se procedió a medir el mismo vino 10 veces para cada una de las 9 celdas de cuarzo del equipo. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de 390 a 800 nm. Los resultados arrojados por el espectrofotómetro Ocean Optics HR4000 (Ocean Optics, a Halma Company, Dunedin, FL, USA), integrado en el SpectrO₂ se compararon midiendo las mismas muestras, con la misma cubeta, en un espectrofotómetro comercial Cary60 UV-Vis (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.). Para la medida de la cinética de consumo, se realizó el procedimiento de [del Álamo-Sanza et al. \(2021\)](#), brevemente, consiste en atemperar las muestras a 35 °C y saturar con aire a la misma temperatura con un microdifusor de cerámica a un caudal no superior a 1 ml/min durante un periodo de 5 minutos. Una vez se termina de saturar el vino, se transfiere inmediatamente a las 9 celdas de cuarzo del equipo SpectrO₂ y se comienza a evaluar la cinética de consumo de oxígeno a una temperatura de $35 \pm 0,1$ °C, siguiendo el método de [Nevares et al. \(2017\)](#) con medidas cada 15 minutos hasta el final del consumo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CAPÍTULO 1

Introducción

Este capítulo corresponde a una amplia revisión de los trabajos publicados hasta la actualidad sobre la medida de la cantidad de oxígeno que pueden incorporar al vino los diferentes procedimientos durante su elaboración. Se presenta en el capítulo 4 del libro *Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega*, donde se ha realizado la recopilación de antecedentes teóricos de la medición de oxígeno disuelto en el vino y el nivel de oxígeno involucrado en los diferentes procedimientos de elaboración, información que hoy es muy escasa.

El comportamiento del oxígeno está determinado por su naturaleza y factores que influyen sobre este gas, como la fugacidad, que se define como la medida de la tendencia de escape de un gas, la Ley de Dalton, que corresponde a la ley que establece que la presión total de una mezcla de gases es la sumatoria de las presiones parciales de cada uno de los gases de la mezcla y la Ley de Henry, que establece que cuando un gas está en contacto con la superficie de un líquido, la cantidad de gas que entrará en solución es proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido, por ende, cuanto mayor sea la presión, mayor será la solubilidad. Esta información ayuda a entender el comportamiento del oxígeno en un líquido considerando presión, humedad y temperatura. Sin embargo, la solubilidad del oxígeno en un mosto o vino es hasta ahora desconocida, ya que interfiere la composición del vino y las reacciones que se producen en el momento que el oxígeno entra en contacto con el vino, considerando la amplia y variada composición de los diferentes vinos. Por lo tanto, es importante destacar que, para realizar una medida de la presión parcial de oxígeno en el vino, es necesario considerar las condiciones de donde se realice la medición. La temperatura juega un rol fundamental en la solubilidad del oxígeno en el vino, se ha demostrado que una variación de +5 °C a 35 °C puede hacer que varíe de 10,5 mg/l ($\pm 0,2$ mg/l) a 5,621 mg/l ($\pm 0,2$ mg/l) (Vivas et al., 1993). Además, el contenido de azúcar, etanol y compuestos fenólicos afectan a la solubilidad del oxígeno, pero principalmente es afectada por la temperatura del vino (Waterhouse y Laurie, 2006). La unidad de medida más

utilizada para el contenido de oxígeno disuelto es en mg/l o $\mu\text{g/l}$, ya que las cantidades medidas, por ejemplo, con microoxigenación, son muy pequeñas.

El oxígeno está presente en todas las etapas de elaboración del vino y juega un importante rol en las diferentes operaciones llevadas a cabo durante todo el proceso de vinificación, desde la vendimia hasta la guarda en botella del vino. Afecta las principales propiedades del vino y sus atributos sensoriales, como el color, aroma y sabor ([Anli y Cavuldak, 2012](#); [Caillé et al., 2010](#); [Oberholster et al., 2015](#); [Parpinello et al., 2012](#)), por lo que se hace necesario un estudio sobre el procedimiento de medida del oxígeno disuelto en el vino y también los cambios que este sufre cuando es sometido a adiciones de oxígeno, las que deben ser realizadas de forma rigurosa y precisa. Cuando se realizan estudios sobre el efecto del oxígeno en el vino, el procedimiento de saturación de un vino es llevado a cabo generalmente con oxígeno atmosférico y, considerando los pocos trabajos que hay con datos concretos al respecto, un vino se considera saturado cuando este contiene 8,6 mg/l de OD, a una temperatura de 20 °C y a presión atmosférica (1013 hPa). Después de realizar este procedimiento, el vino es sometido a diferentes análisis y medidas para evaluar la cinética de consumo del oxígeno ([del Álamo-Sanza et al., 2021](#)).

La oxigenación controlada en las diversas operaciones de bodega resulta crucial en la elaboración del vino, lo que se debe al impacto que tiene el oxígeno en la calidad y estabilidad del vino. Un manejo adecuado y la comprensión de la influencia del oxígeno durante las operaciones de bodega puede impactar en una serie de características sensoriales y químicas del vino, que, al estar en conocimiento de los enólogos, estos podrían optimizar las labores para potenciar el perfil organoléptico.

Resulta de suma importancia el conocimiento, la comprensión del efecto del oxígeno en el vino, el uso de tecnologías adecuadas para su medida y los procedimientos llevados a cabo durante las diferentes operaciones de bodega. Esta es la principal razón que ha dado origen al CAPÍTULO 1, en cual se enmarca en una exhaustiva búsqueda de los estudios donde se dan a conocer los valores de incorporación de oxígeno que conllevan las diferentes operaciones de bodega.

La oxigenación de vinos en las operaciones de bodega en *Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega*. Capítulo 4. Carrasco-Quiroz, M. Valladolid, Ediciones Universidad de Valladolid. Primera edición, 2023, 79-87. ISBN 978-84-1320-264-8. Disponible en: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/63572>



5.2 *CAPÍTULO 2*

Introducción

Este segundo capítulo se centra en el desarrollo de un método para conocer la capacidad de consumir oxígeno que tendrán los vinos elaborados con determinadas variedades de uva. Para ello, se ha estudiado optimizado la formulación de un vino potencial a partir de extractos de uva, para luego estudiar y evaluar su cinética de consumo.

Trabajos recientes del grupo UVaMOX han puesto de manifiesto la importancia de realizar una correcta medición del oxígeno disuelto durante la saturación y el nivel de oxígeno disuelto que se puede alcanzar, el cual depende del tipo de vino y las condiciones ambientales ([del Álamo-Sanza et al., 2021](#)). Es importante destacar algunos de los factores más importantes que influyen sobre el consumo de oxígeno en el vino, como es el tipo de uva, el acetaldehído, el SO₂, los metales, especialmente cobre y hierro, que actúan como catalizadores de reacciones ([Ferreira et al., 2015](#); [Bueno et al., 2016](#); [Ribéreau-Gayon, 1933](#)). Estos resultados muestran que es necesario conocer las características químicas de los vinos y todos los componentes que forman parte de él, ya que influyen sobre su capacidad de consumo y por lo tanto interactúan con el oxígeno.

Desde hace unos años se está trabajando con Fracciones Fenólicas y Aromáticas (FFAs) obtenidas desde la uva, con el fin de conocer el potencial aromático y fenólico que tendrá el vino elaborado ([Ferreira y Lopez, 2019](#); [Alegre et al., 2020a](#); [Alegre et al., 2020b](#)). Los resultados de estos trabajos muestran que es posible aislar los precursores de aroma de la uva y los polifenoles, resultados que indican que el estudio de extractos de uva puede ser un instrumento útil para futuros estudios donde se evalúe la influencia de la composición fenólica y química de los vinos, en la capacidad de consumo de oxígeno del vino. Este aspecto es el que se ha aprovechado y desarrollado en este capítulo, con el objetivo de establecer una herramienta para la evaluación del consumo de oxígeno del extracto y predicción del potencial del futuro vino.

Este capítulo, por tanto, se ha centrado en poner a punto un método para estimar el consumo de oxígeno del futuro vino elaborado con una determinada uva. Para ello, lo más importante ha sido preparar el vino potencial o vino reconstituido con aquellas características que mejor identifiquen a cada tipo de vino asegurando la mejor diferenciación entre vinos en base a su capacidad de consumir oxígeno. Se ha trabajado con vinos reconstituidos con niveles distintos de pH, grado alcohólico, cobre, hierro, acetaldehído, y manganeso. En concreto se realizó un diseño de experimentos Taguchi L16 que estableció mezclas diferentes de los mencionados compuestos, un total de 16 situaciones o condiciones de reconstitución diferentes por cada uno de los 3 extractos estudiados de variedades de uva, obteniendo un total de 48 muestras de vino reconstituidos. Posteriormente se procedió a realizar la saturación de las 48 muestras para evaluar su cinética de consumo (Nevares et al., 2017) y de la cinética de consumo se extrajeron 11 parámetros que definen la particularidad de cinética de consumo (del Álamo-Sanza et al., 2021).

Los resultados de este trabajo han mostrado que la reconstitución de las diferentes fracciones fenólicas tiene una influencia decisiva en las cinéticas de consumo, obteniendo diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros con los cuales se evaluó dicha cinética. Lo que ha permitido establecer las condiciones de reconstitución que permiten la mayor diferenciación entre los vinos reconstituidos, por su capacidad de consumir oxígeno. Esta estrategia también permitirá clasificar y estudiar la capacidad de envejecimiento o vida útil de un vino a partir de su capacidad de consumir oxígeno, lo que resulta ser una gran herramienta para determinar las mejores condiciones de vinificación conociendo el potencial de consumo de oxígeno desde la uva.

Los resultados se han publicado en el artículo:

Development of a new strategy for studying the oxygen consumption potential of wine through the phenolic and aromatic grape fraction evaluation

Carrasco-Quiroz M.; Martínez-Gil A. M.; Nevares I; Sánchez-Gómez R.; Martínez-Martínez V.; del Alamo-Sanza M.

Foods (2022), 11-13, 1961 <https://doi.org/10.3390/foods11131961>

5.3 *CAPÍTULO 3*

Introducción

Este capítulo se centró en el estudio de la capacidad que tiene un vino de consumir oxígeno cuando es saturado a diferentes y controlados niveles de oxígeno. También se evaluó el efecto que tiene exponer el vino a estas condiciones en sus características finales, con especial atención a su composición fenólica y color.

Durante los últimos años se han realizado diversos estudios sobre la exposición del vino al oxígeno, evaluando el efecto de la saturación de vinos con diferentes procedimientos de saturación y el efecto que tiene esta adición de oxígeno en sus características finales, las que en la mayoría de los casos es comparada con sus características iniciales, previas a la saturación con aire. Trabajos que han ampliado el conocimiento sobre los diferentes fenómenos de oxidación y reducción que sufre el vino, sin embargo, la capacidad que tienen los vinos para consumir el oxígeno disponible es un aspecto que debe ser estudiado aún más a fondo.

El presente estudio se centró en la aplicación de diferentes cantidades de oxígeno hasta saturación, reproduciendo así distintas situaciones que puede sufrir el vino en el momento previo al embotellado. Las muestras estudiadas fueron vinos reconstituidos con extractos de uva Tempranillo y Garnacha, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior, con 4 niveles de saturación desde 5,8 mg/l hasta 13,4 mg/l de oxígeno disuelto. Las dosis de oxígeno se adicionaron con un mezclador de gases usando mezclas de nitrógeno y oxígeno, y también se mantuvieron las muestras sin oxígeno, en cuyo caso se procedió a usar argón. Posteriormente se realizó el seguimiento de su cinética de consumo de oxígeno con lo cual fue posible estudiar los diferentes parámetros para definir el consumo de oxígeno (del Álamo-Sanza et al., 2021), además de estudiar sus parámetros de color, índice de fenoles totales, capacidad antioxidante y análisis de antocianinas en los vinos.

Debido a la importante relación entre el estado de oxidación del vino y los cambios en su composición química, el estudio del efecto de diferentes cantidades de oxígeno, resulta de gran ayuda para entender los efectos que tiene la exposición de un vino a determinadas

cantidades de oxígeno. Además, la capacidad de alcanzar y de consumir ciertas cantidades de oxígeno, es un tema que no ha sido reportado en estudios anteriores, por lo que este capítulo resulta novedoso al presentar diferentes condiciones durante un procedimiento de saturación. Por otro lado, es importante destacar que los estudios, donde se ha realizado un procedimiento de saturación de un vino, muestran una variabilidad/ausencia de información en sobre la cantidad de oxígeno aportada en la dosificación de oxígeno, lo que hace necesario analizar el efecto de dosis exactas de oxígeno en vinos con diferente contenido fenólico.

Este trabajo es el resultado del primer acercamiento al estudio de la relación entre diferentes cantidades del oxígeno disponible en un vino y la capacidad de ser consumirlo, considerando los cambios que se producen una vez ha finalizado su cinética de consumo. Se pretende que estos resultados sean de utilidad a la hora de evaluar la potencial capacidad de envejecimiento de un vino, lo que permitiría sacar el máximo provecho de acuerdo con la calidad y características de las uvas.

Los resultados se han publicado en el artículo:

Influence of Oxygen Management on Color and Phenolics of Red Wines

Carrasco-Quiroz M.; del Alamo-Sanza M.; Martínez-Gil A. M.; Sánchez-Gómez R.;
Martínez-Martínez V.; Nevares I.

Molecules (2023), 28(1), 459 <https://doi.org/10.3390/molecules28010459>

5.4 *CAPÍTULO 4*

Introducción

Este capítulo presenta la puesta a punto de un equipo diseñado y construido para la medición precisa del contenido de oxígeno disuelto en vino durante la cinética de consumo y simultáneamente su huella espectral. La puesta a punto del dispositivo y validación con el estudio de vinos blancos y tintos ha permitido, por un lado, establecer las condiciones de medición adecuadas y, por otro, conocer la cantidad de oxígeno necesaria para provocar cambios específicos en el espectro del vino, información que hasta ahora no se había podido obtener. Siendo, por tanto, este capítulo, muy novedoso en este ámbito de la investigación enológica.

El equipo permite evaluar simultáneamente el espectro del vino y el oxígeno disuelto disponible, y lo hace en 9 muestras a la vez, ya que está dotado de 9 celdas de medida. La información obtenida es muy extensa y permite extraer información muy interesante sobre los efectos que tiene en el espectro de un vino el consumo de una cantidad exacta de oxígeno. En este ensayo se establecieron seis tramos para estudiar los cambios producidos durante el desarrollo de la cinética de consumo, encontrándose que inicialmente los vinos tintos presentan una mayor velocidad de consumo que los vinos blancos, lo que se debe a su mayor contenido fenólico, aunque también se encontraron respuestas similares entre algunos vinos blancos y tintos debido a la naturaleza y elaboración del vino.

Los primeros resultados muestran que a medida que se consume el oxígeno, se producen pérdidas y ganancias de absorbancia en determinadas zonas del espectro estudiado en el vino. Estas variaciones dependen del tipo de vino, su composición, el tiempo de consumo transcurrido y la cantidad de oxígeno consumido. En general, en un vino tinto al inicio del consumo, primeras 10 horas, con un valor de consumo de entre 0,8 y 1,2 mg/l, presenta una disminución de la absorbancia hasta aproximadamente los 490 nm, lo que luego de este consumo inicial comienza a ser ganancia en este mismo rango del espectro. De forma general, a partir de los 490 y hasta los 600 nm, se observa una pérdida de absorbancia con el consumo de oxígeno, desde el inicio al final del consumo, el que a partir de los 610 nm comienza a ser ganancia. En el caso de vinos blancos, se observa de forma general, que el consumo de oxígeno provoca un aumento de la absorbancia con el consumo de los primeros

0.3 mg/l, la cual es más evidente en el rango de 390 a 450 nm, y también con el consumo de los últimos 0.3 mg/l de oxígeno, cuando a cinética se desarrolla más lentamente. Cabe destacar que los vinos blancos estudiados presentaron dos perfiles completamente distintos, correspondiendo a uno joven y otro envejecido, por lo que se hace necesario seguir estudiando con el fin de obtener más información de los cambios ocurridos en una mayor cantidad de vinos y con diferentes características iniciales.

La información obtenida con el trabajo experimental desarrollado muestra la capacidad y potencia del nuevo equipo, que resulta ser una poderosa herramienta para medir, estudiar y evaluar con precisión la cantidad de oxígeno consumida por el vino y los cambios provocados entre los 390 y 800 nm del espectro visible. Los resultados ayudan y logran evaluar el comportamiento y los cambios ocurridos en un vino debido al consumo de cantidades concretas de oxígeno, por lo que se puede controlar el consumo de oxígeno de cada tipo de vino para asegurar el mantenimiento del color durante los procesos de elaboración y conservación, adaptándose a cada tipo de vino.

Los resultados se han publicado en el artículo:

New system for simultaneous measurement of oxygen consumption and changes in the wine color

Carrasco-Quiroz M.; Martínez-Gil A.M.; Nevares I.; Del Alamo-Sanza M.

Molecules (2024), 29 (1), 231 <https://doi.org/10.3390/molecules29010231>

6. CONCLUSIONES

La conclusión general del trabajo desarrollado es que el estudio del consumo de oxígeno en el vino es un tema complejo, ya que aborda las cantidades de oxígeno que se ven involucradas en los diferentes procesos llevados a cabo durante la elaboración del vino, y también la composición del vino, un factor variable en cada uno de los vinos que se ha sometido a estudio. Combinar estos factores y evaluar como el oxígeno interactúa con los componentes del vino e influye en la calidad final del vino, ha sido la principal motivación de este trabajo.

Poner en situación los estudios realizados y las cantidades de oxígeno incorporadas en los diferentes procesos de elaboración del vino ha sido esencial para el desarrollo de este trabajo. El estudio del potencial de consumo del vino con diferentes características, tanto fenólicas como químicas, permitió determinar su potencial de envejecimiento.

Las conclusiones más importantes y destacadas del presente trabajo se detallan a continuación:

- Resulta de suma importancia medir el oxígeno disuelto en el vino durante todos los procesos de elaboración, ya que tiene un impacto en las características finales del vino.
- Los procedimientos como el estrujado de la uva, el bombeo, la filtración, centrifugación, conservación y embotellado, entre otros, producen la incorporación de oxígeno al vino. Sin embargo, es el trasiego el procedimiento que supone la mayor incorporación de oxígeno si no se llevan a cabo medidas de mitigación, como el inertizado del equipamiento.
- La capacidad de los vinos de consumir oxígeno es dependiente de su composición fenólica, por ello estudiar el consumo de oxígeno hace necesaria la consideración de diferentes parámetros, como la variedad de la uva, el pH, el contenido de metales como el hierro, el cobre y el manganeso, además del acetaldehído, siendo los que más influyen en el consumo de oxígeno, el pH, el hierro y el manganeso.
- Realizar la evaluación la capacidad de consumo en extractos de uva reconstituidos de resulta ser una herramienta interesante, ya que permite obtener información para la clasificación y evaluación del potencial de envejecimiento del vino.

- El estudio del efecto que tiene la exposición del vino a diferentes niveles de oxígeno lleva a la conclusión que mientras más oxígeno disponible tienen los vinos, más consumen.
- El equipo SpectrO₂ descrito en el capítulo 4 permite realizar simultáneamente el seguimiento de la cinética de consumo y del espectro, para así determinar las cantidades de oxígeno responsables de determinados cambios en el espectro visible de un vino.
- El equipo diseñado para la medida simultánea de oxígeno y espectro visible resulta ser una herramienta que ha demostrado presentar exactitud y repetibilidad, además de estanqueidad, requisito indispensable a la hora de medir un gas que no debe entrar en contacto con el aire, por lo que es una potente herramienta para futuras investigaciones, ya que es un área donde no existe la suficiente información para dar respuesta a los cambios producidos por el oxígeno en el vino.

Finalmente mencionar que la influencia que tiene el oxígeno sobre el color y los compuestos fenólicos del vino hacen determinante el estudio de la avidez por consumir oxígeno que tienen los vinos con diferentes características en su composición inicial. La implementación del SpectrO₂ para conocer los cambios en los parámetros de color ocurridos en el vino mientras consume oxígeno, resulta ser una herramienta que ayudará a los enólogos a tomar mejores decisiones durante la vinificación, sacando el máximo provecho de acuerdo con las características iniciales de la uva. Esto deriva en la motivación a desarrollar futuros trabajos donde se estudie la influencia que distintas cantidades concretas de oxígeno tienen en distintos tipos de vinos procedentes de diferentes variedades de uva, o en distintas situaciones de elaboración, o conservación o embotellado., pudiéndose conocer los cambios provocados en el color del vino determinadas cantidades de oxígeno. Todo ello con el fin de mejorar la gestión del oxígeno en las distintas etapas del proceso de elaboración, conservación y expedición del vino elaborado, para que los vinos lleguen al consumidor con las características idóneas manteniendo su calidad.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Alegre, Y.; Arias-Pérez, I.; Hernández-Orte, P.; Ferreira, V. Development of a New Strategy for Studying the Aroma Potential of Winemaking Grapes through the Accelerated Hydrolysis of Phenolic and Aromatic Fractions (PAFs). *Food Res. Int.* **2020a**, *127*, 108728, doi:10.1016/j.foodres.2019.108728.
2. Alegre, Y.; Sáenz-Navajas, M.-P.; Hernández-Orte, P.; Ferreira, V. Sensory, Olfactometric and Chemical Characterization of the Aroma Potential of Garnacha and Tempranillo Winemaking Grapes. *Food Chem.* **2020b**, *331*, 127207, doi:10.1016/j.foodchem.2020.127207.
3. Allen, D.B. Paths to the peak: Setting directions to achieve wine quality with inert gas. *Air Liquide*. **2009**. (chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.awri.com.au/wp-content/uploads/2023/09/s2370-gases.pdf). Acceso 16.11.2023.
4. Álvarez Castro, E.; Orallo Cambeiro, F. Actividad biológica de los flavonoides (I). Acción frente al cáncer. *Offarm* **2003**, *22*, 130–140.
5. Anli, R.E.; Cavuldak, Ö.A. A Review of Microoxygenation Application in Wine: Microoxygenation Application in Wine. *J. Inst. Brew.* **2012**, *118*, 368–385, doi:10.1002/jib.51.
6. Arapitsas, P.; Guella, G.; Mattivi, F. The Impact of SO₂ on Wine Flavanols and Indoles in Relation to Wine Style and Age. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, doi:10.1038/s41598-018-19185-5.
7. Atanasova, V.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M. Effect of Oxygenation on Polyphenol Changes Occurring in the Course of Wine-Making. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *458*, 15–27, doi:10.1016/s0003-2670(01)01617-8.
8. Bąkowska, A.; Kucharska, A.Z.; Oszmiański, J. The Effects of Heating, UV Irradiation, and Storage on Stability of the Anthocyanin–Polyphenol Copigment Complex. *Food Chem.* **2003**, *81*, 349–355, doi:10.1016/s0308-8146(02)00429-6.
9. Beech, F.W., Burroughs, L.F., Timberlake, C.F. & Whiting, G.C. Progrès récents sur l'aspect chimique et l'action antimicrobienne de l'anhydride sulfureux (SO₂). *Bulletin de L'O.I.V.* **52**, **1979**, 1001-1022.
10. Benítez, P.; Castro, R.; Antonio Sanchez Pazo, J.; Barroso, C.G. Influence of Metallic Content of Fino Sherry Wine on Its Susceptibility to Browning. *Food Res. Int.* **2002**, *35*, 785–791, doi:10.1016/s0963-9969(02)00075-3.
11. Berg, H.W.; Akiyoshi, M. Some Factors Involved in Browning of White Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1956**, *7*, 1–7, doi:10.5344/ajev.1956.7.1.1.
12. Boulton, R. B.; Singleton, V. L.; Bisson, L. F.; Kunkel, R. E. *Juice and Wine Acidity Principles and Practices of Winemaking*; Chapman & Hall: New York, **1996**.
13. Bueno, M.; Culleré, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Chemical and Sensory Characterization of Oxidative Behavior in Different Wines. *Food Res. Int.* **2010**, *43*, 1423–1428, doi:10.1016/j.foodres.2010.04.003.
14. Cacho, J.; Castells, J.E.; Esteban, A.; Laguna, B.; Sagristá, N. Iron, Copper, and Manganese Influence on Wine Oxidation. *Am. J. Enol. Vitic.* **1995**, *46*, 380–384, doi:10.5344/ajev.1995.46.3.380.
15. Caillé, S.; Samson, A.; Wirth, J.; Diéval, J.-B.; Vidal, S.; Cheynier, V. Sensory Characteristics Changes of Red Grenache Wines Submitted to Different Oxygen

- Exposures Pre and Post Bottling. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 660, 35–42, doi:10.1016/j.aca.2009.11.049.
16. Calderón, J.F.; del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I.; Laurie, V.F. The Influence of Selected Winemaking Equipment and Operations on the Concentration of Dissolved Oxygen in Wines. *Cienc. Investig. Agrar.* **2014**, 41, 27–28, doi:10.4067/s0718-16202014000200014.
 17. Cano-López, M.; Pardo-Minguez, F.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. Effect of Microoxygenation on Anthocyanin and Derived Pigment Content and Chromatic Characteristics of Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **2006**, 57, 325–331, doi:10.5344/ajev.2006.57.3.325.
 18. Cano-López, M.; Pardo-Minguez, F.; Schmauch, G.; Saucier, C.; Teissedre, P.-L.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. Effect of Micro-Oxygenation on Color and Anthocyanin-Related Compounds of Wines with Different Phenolic Contents. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 5932–5941, doi:10.1021/jf8006147.
 19. Carrascón, V.; Bueno, M.; Fernandez-Zurbano, P.; Ferreira, V. Oxygen and SO₂ Consumption Rates in White and Rosé Wines: Relationship with and Effects on Wine Chemical Composition. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, 65, 9488–9495, doi:10.1021/acs.jafc.7b02762.
 20. Carrascón, V.; Vallverdú-Queralt, A.; Meudec, E.; Sommerer, N.; Fernandez-Zurbano, P.; Ferreira, V. The Kinetics of Oxygen and SO₂ Consumption by Red Wines. What Do They Tell about Oxidation Mechanisms and about Changes in Wine Composition? *Food Chem.* **2018**, 241, 206–214, doi:10.1016/j.foodchem.2017.08.090.
 21. Carrasco-Quiroz, M.; Martínez-Gil, A.M.; Nevares, I.; Martínez-Martínez, V.; Sánchez-Gómez, R.; del Alamo-Sanza, M. Development of a New Strategy for Studying the Oxygen Consumption Potential of Wine through the Grape Extract Evaluation. *Foods* **2022**, 11, 1961, doi:10.3390/foods11131961.
 22. Casassa, L.F.; Huff, R.; Steele, N.B. Chemical Consequences of Extended Maceration and Post-Fermentation Additions of Grape Pomace in Pinot Noir and Zinfandel Wines from the Central Coast of California (USA). *Food Chem.* **2019**, 300, 125147, doi:10.1016/j.foodchem.2019.125147.
 23. Castellari, M.; Simonato, B.; Tornielli, G.B.; Spinelli, P.; Ferrarini, R. Effects of Different Enological Treatments on Dissolved Oxygen in Wines. *Ital. J. Food Sci* **2004**, 16, 387–396.
 24. Catarino, A.; Alves, S.; Mira, H. Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines. *J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, 8, doi:10.17265/1934-7375/2014.04.010.
 25. Cejudo-Bastante, M.J.; Hermosín-Gutiérrez, I.; Pérez-Coello, M.S. Micro-Oxygenation and Oak Chip Treatments of Red Wines: Effects on Colour-Related Phenolics, Volatile Composition and Sensory Characteristics. Part II: Merlot Wines. *Food Chem.* **2011**, 124, 738–748, doi:10.1016/j.foodchem.2010.07.064.
 26. Cheng, S.; Wu, T.; Gao, J.; Han, X.; Huang, W.; You, Y.; Zhan, J. Color Myth: Anthocyanins Reactions and Enological Approaches Achieving Their Stabilization

- in the Aging Process of Red Wine. *Food Innovation and Advances* **2023**, 2, 255–271, doi:10.48130/fia-2023-0027.
27. Corrales, Lucía Constanza; Muñoz Ariza, Maira María. Oxidative Stress: origin, evolution and consequences of oxygen toxicity. *Nova* vol.10 no.18 Bogotá July/Dec. **2012**. ISSN 1794-2470. http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1794-24702012000200009&script=sci_arttext
 28. D'Andrea, G. Quercetin: A Flavonol with Multifaceted Therapeutic Applications? *Fitoterapia* **2015**, 106, 256–271, doi:10.1016/j.fitote.2015.09.018.
 29. Danilewicz, J.C. Chemistry of Manganese and Interaction with Iron and Copper in Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **2016**, 67, 377–384, doi:10.5344/ajev.2016.16033.
 30. Danilewicz, J.C. Interaction of Sulfur Dioxide, Polyphenols, and Oxygen in a Wine-Model System: Central Role of Iron and Copper. *Am. J. Enol. Vitic.* **2007**, 58, 53–60, doi:10.5344/ajev.2007.58.1.53.
 31. Danilewicz, J.C. Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper. *Am. J. Enol. Vitic.* **2003**, 54, 73–85, doi:10.5344/ajev.2003.54.2.73.
 32. Day, M.P.; Aagaard, O.; Waters, E.J. Dissolved oxygen measurements during processing in the winery. Blair, R.J., Lee, T.H. and Pretorius, I.S., eds. Proceedings of the 14th Australian wine industry technical conference; 3–8 July 2010; Adelaide, SA, Australia (The Australian Wine Industry Technical Conference: Urrbrae, SA, Australia) **2010**, 379–380.
 33. Day, M.P.; Schmidt, S.A.; Smith, P.A.; Wilkes, E.N. Use and Impact of Oxygen during Winemaking: Use and Impact of Oxygen during Winemaking. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2015**, 21, 693–704, doi:10.1111/ajgw.12199.
 34. del Álamo Sanza, M.; Asensio Cuadrado, M.; Del Barrio Galán, R.; Bueno Herrera, M.; Cárcel Cárcel, L.M.; Carrasco Quiroz, M.; Mallen Pomes, J.; Martínez Gil, A.M.; Nevares Domínguez, I.G.; Pérez Magariño, S. Manual técnico. Buenas prácticas para la gestión del O₂ en bodega; Universidad de Valladolid, **2023**; ISBN 9788413202648.
 35. del Álamo Sanza, M.; Nevares Domínguez, I.; García Merino, S. Influence of Different Aging Systems and Oak Woods on Aged Wine Color and Anthocyanin Composition. *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, 219, 124–132, doi:10.1007/s00217-004-0930-5.
 36. del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I. Recent Advances in the Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels. *J. Agric. Food Chem.* **2014a**, 62, 8892–8899, doi:10.1021/jf502333d.
 37. del Alamo-Sanza, M.; Pando, V.; Nevares, I. Investigation and Correction of the Interference of Ethanol, Sugar and Phenols on Dissolved Oxygen Measurement in Wine. *Anal. Chim. Acta* **2014b**, 809, 162–173, doi:10.1016/j.aca.2013.11.053.
 38. del Álamo-Sanza, M.; Nevares, I.; Cárcel, L.M. Redox Potential Evolution during Red Wine Aging in Alternative Systems. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 563, 223–228, doi:10.1016/j.aca.2005.11.017.
 39. del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I. Wine Maturation: A Dynamic Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels. *Wine & Viticulture Journal* **2015**, 30.

40. del Alamo-Sanza, M.; Sánchez-Gómez, R.; Martínez-Martínez, V.; Martínez-Gil, A.; Nevares, I. Air Saturation Methodology Proposal for the Analysis of Wine Oxygen Consumption Kinetics. *Food Res. Int.* **2021**, *147*, 110535, doi:10.1016/j.foodres.2021.110535.
41. Deshaies, S.; Garcia, L.; Veran, F.; Mouls, L.; Saucier, C.; Garcia, F. Red Wine Oxidation Characterization by Accelerated Ageing Tests and Cyclic Voltammetry. *Antioxidants (Basel)* **2021**, *10*, 1943, doi:10.3390/antiox10121943.
42. Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Membrane Dealcoholization of Different Wine Varieties Reducing Aroma Losses. Modeling and Experimental Validation. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2013**, *20*, 259–268, doi:10.1016/j.ifset.2013.05.011.
43. du Toit, W.J.; Marais, J.; Pretorius, I.S.; du Toit, M. Oxygen in Must and Wine: A Review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **2017**, *27*, doi:10.21548/27-1-1610.
44. Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V. Sensory and Chemical Changes of Young White Wines Stored under Oxygen. An Assessment of the Role Played by Aldehydes and Some Other Important Odorants. *Food Chem.* **2002**, *77*, 325–331, doi:10.1016/s0308-8146(01)00355-7.
45. Escudero, A.; Cacho, J.; Ferreira, V. Isolation and Identification of Odorants Generated in Wine during Its Oxidation: A Gas Chromatography-Olfactometric Study. *Eur. Food Res. Technol.* **2000**, *211*, 105–110, doi:10.1007/s002179900128.
46. Es-Safi, N.-E.; Le Guernevé, C.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M. New Polyphenolic Compounds with Xanthylum Skeletons Formed through Reaction between (+)-Catechin and Glyoxylic Acid. *J. Agric. Food Chem.* **1999a**, *47*, 5211–5217, doi:10.1021/jf990424g.
47. Es-Safi, N.-E.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M. Studies on the Acetaldehyde-Induced Condensation of (–)-Epicatechin and Malvidin 3-*O*-Glucoside in a Model Solution System. *J. Agric. Food Chem.* **1999b**, *47*, 2096–2102, doi:10.1021/jf9806309.
48. Fariña, L.; Medina, K.; Urruty, M.; Boido, E.; Dellacassa, E.; Carrau, F. Redox Effect on Volatile Compound Formation in Wine during Fermentation by *Saccharomyces Cerevisiae*. *Food Chem.* **2012**, *134*, 933–939, doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.209.
49. Ferreira, V.; Carrascon, V.; Bueno, M.; Ugliano, M.; Fernandez-Zurbano, P. Oxygen Consumption by Red Wines. Part I: Consumption Rates, Relationship with Chemical Composition, and Role of SO₂. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 10928–10937, doi:10.1021/acs.jafc.5b02988.
50. Fuentes Marín L. Estudio de la capacidad antioxidante de los polifenoles del vino y sus aplicaciones biológico-preventivas. Proyecto de grado en Biotecnología. Universidad Europea, Laureate International Universities, **2014**. Disponible en: <file:///C:/Users/mario/Downloads/POLIFENOLES%20DEL%20VINO.pdf>
51. Galani-Nikolakaki, S.; Kallithrakas-Kontos, N.; Katsanos, A.A. Trace Element Analysis of Cretan Wines and Wine Products. *Sci. Total Environ.* **2002**, *285*, 155–163, doi:10.1016/s0048-9697(01)00912-3.

52. Gambuti, A.; Picariello, L.; Rinaldi, A.; Moio, L. Evolution of Sangiovese Wines with Varied Tannin and Anthocyanin Ratios during Oxidative Aging. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 63, doi:10.3389/fchem.2018.00063.
53. Garrido, J.; Borges, F. Wine and Grape Polyphenols — A Chemical Perspective. *Food Res. Int.* **2013**, *54*, 1844–1858, doi:10.1016/j.foodres.2013.08.002.
54. Girardon, P. Gases in Enology. In *Gases in Agro-Food Processes*; Cachon, R., Girardon, P., Voilley, A., Eds.; Elsevier: San Diego, CA, **2019**; pp. 433–449 ISBN 9780128124659.
55. Glories, Y. La couleur des vins rouges. 2ème partie Mesure, origine et interpretation *Conn Vin.*, **1984**, *18*, 253-271.
56. Goldner, M.C.; Zamora, M.C.; Di Leo Lira, P.; Gianninoto, H.; Bandoni, A. Effect of Ethanol Level in the Perception of Aroma Attributes and the Detection of Volatile Compounds in Red Wine. *J. Sens. Stud.* **2009**, *24*, 243–257, doi:10.1111/j.1745-459x.2009.00208.x.
57. Gómez-Plaza, E.; Cano-López, M. A Review on Micro-Oxygenation of Red Wines: Claims, Benefits and the Underlying Chemistry. *Food Chem.* **2011**, *125*, 1131–1140, doi:10.1016/j.foodchem.2010.10.034.
58. Green, R.W.; Parkins, G.M. COMPLEXES OF IRON WITH D-TARTARIC AND Meso-TARTARIC ACIDS. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1658–1659, doi:10.1021/j100905a523.
59. He, J.; Oliveira, J.; Silva, A.M.S.; Mateus, N.; De Freitas, V. Oxovitisins: A New Class of Neutral Pyranone-Anthocyanin Derivatives in Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 8814–8819, doi:10.1021/jf101408q.
60. Heras, M.O.; Rivero-Pérez, M.D.; Pérez-Magariño, S.; González-Huerta, C.; González-Sanjosé, M.L. Changes in the Volatile Composition of Red Wines during Aging in Oak Barrels Due to Microoxygenation Treatment Applied before Malolactic Fermentation. *Eur. Food Res. Technol.* **2008**, *226*, 1485–1493, doi:10.1007/s00217-007-0680-2.
61. Heras-Roger, J.; Díaz-Romero, C.; Darias-Martín, J. What Gives a Wine Its Strong Red Color? Main Correlations Affecting Copigmentation. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 6567–6574, doi:10.1021/acs.jafc.6b02221.
62. Ibanez, J.G.; Carreon-Alvarez, A.; Barcena-Soto, M.; Casillas, N. Metals in Alcoholic Beverages: A Review of Sources, Effects, Concentrations, Removal, Speciation, and Analysis. *J. Food Compos. Anal.* **2008**, *21*, 672–683, doi:10.1016/j.jfca.2008.06.005.
63. Iniesta, J.A. “Gestió de l’oxigen en les etapes finals d’elaboració - és possible un vi etern?” per Juan alberto Iniesta, AGROVIN, **2012**. Available online: <https://es.slideshare.net/slideshow/presentacin-gestin-del-oxgeno-ace-2012/12266551> (accessed on 9 October 2023).
64. International Code of Oenological Practices. International Organization of Vine and Wine; OIV. Paris, **2012**.
65. Jackson, D.I.; Lombard, P.B. Environmental and Management Practices Affecting Grape Composition and Wine Quality - A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* **1993**, *44*, 409–430, doi:10.5344/ajev.1993.44.4.409.

66. Jackson, R.S. *Wine Science: Principles and Applications*; Academic Press, **2014**; ISBN 9781306977203.
67. Kautsky, H. Quenching of luminescence by oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, **1939**, *35*, 216–219. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1939/tf/tf9393500216/unauth>
68. Khan, Z.A.; Iqbal, A.; Shahzad, S.A. Synthetic Approaches toward Stilbenes and Their Related Structures. *Mol. Divers.* **2017**, *21*, 483–509, doi:10.1007/s11030-017-9736-9.
69. Kliewer, W.M.; Dokoozlian, N.K. Leaf Area/Crop Weight Ratios of Grapevines: Influence on Fruit Composition and Wine Quality. *Am. J. Enol. Vitic.* **2005**, *56*, 170–181, doi:10.5344/ajev.2005.56.2.170.
70. Kontoudakis, N.; Clark, A.C. Sulfide-Binding to Cu(II) in Wine: Impact on Oxygen Consumption Rates. *Food Chem.* **2020**, *316*, 126352, doi:10.1016/j.foodchem.2020.126352.
71. Kristl J, Veber M, Slekovec M. The contents of Cu, Mn, Zn, Cd, Cr and Pb at different stages of the winemaking process. *Acta Chim Slov*, **2003**, *50*:123–136
72. Lagorce-Tachon, A.; Karbowiak, T.; Champion, D.; Gougeon, R.D.; Bellat, J.-P. Mechanical Properties of Cork: Effect of Hydration. *Mater. Des.* **2015**, *82*, 148–154, doi:10.1016/j.matdes.2015.05.034.
73. Laurie, V.F.; Clark A.C. Wine Oxidation. In: E.A. Decker, R.J. Elias, and D.J. McClemens (eds.). *Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications. Volume 2: Management in different industry sectors.* **2010**, 445–475. Wood-head Publishing Co.
74. Laurie, V.F.; Law, R.; Joslin, W.S.; Waterhouse, A.L. In Situ Measurements of Dissolved Oxygen during Low-Level Oxygenation in Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **2008**, *59*, 215–219, doi:10.5344/ajev.2008.59.2.215.
75. Laurie, V.F.; Waterhouse, A.L. Oxidation of Glycerol in the Presence of Hydrogen Peroxide and Iron in Model Solutions and Wine. Potential Effects on Wine Color. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 4668–4673.
76. Lippitsch, M.E.; Pusterhofer, J.; Leiner, M.J.P.; Wolfbeis, O.S. Fibre-Optic Oxygen Sensor with the Fluorescence Decay Time as the Information Carrier. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *205*, 1–6, doi:10.1016/s0003-2670(00)82310-7.
77. Lisjak, K. **2007**. The role of oxygen in new vinification technologies of white and red wines: doctoral dissertation (online). Doctoral dissertation. Ljubljana: University of Ljubljana, **2007**. (Acceso 04 diciembre 2023). Retrieved from: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?lang=eng&id=118873>
78. Liu, S.Q. y Pilone, G.J. An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, **2000**, *35*, 46-61.
79. Llesuy S. Introducción y especies activas de oxígeno. En: *estresse oxidativo e antioxidantes*. Argentina. Editora: ULBRA. **2002**: 22 – 32
80. Marrufo-Curtido, A.; Carrascón, V.; Bueno, M.; Ferreira, V.; Escudero, A. A Procedure for the Measurement of Oxygen Consumption Rates (OCRs) in Red

- Wines and Some Observations about the Influence of Wine Initial Chemical Composition. *Food Chem.* **2018**, *248*, 37–45, doi:10.1016/j.foodchem.2017.12.028.
81. Martins, S.; Mussatto, S.I.; Martínez-Avila, G.; Montañez-Saenz, J.; Aguilar, C.N.; Teixeira, J.A. Bioactive Phenolic Compounds: Production and Extraction by Solid-State Fermentation. A Review. *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 365–373, doi:10.1016/j.biotechadv.2011.01.008.
 82. Medina-Plaza, C.; Dokoozlian, N.; Ponangi, R.; Blair, T.; Block, D.E.; Oberholster, A. Correlation between Skin Cell Wall Composition and Polyphenol Extractability of Pinot Noir and Cabernet Sauvignon Grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* **2021**, *72*, 328–337, doi:10.5344/ajev.2021.20045.
 83. Meng, T.; Xiao, D.; Muhammed, A.; Deng, J.; Chen, L.; He, J. Anti-Inflammatory Action and Mechanisms of Resveratrol. *Molecules* **2021**, *26*, 229, doi:10.3390/molecules26010229.
 84. Moenne, M.I.; Saa, P.; Laurie, V.F.; Pérez-Correa, J.R.; Agosin, E. Oxygen Incorporation and Dissolution during Industrial-Scale Red Wine Fermentations. *Food Bioproc. Tech.* **2014**, *7*, 2627–2636, doi:10.1007/s11947-014-1257-2.
 85. Monagas, M.; Bartolomé, B.; Gómez-Cordovés, C. Evolution of Polyphenols in Red Wines from *Vitis Vinifera* L. during Aging in the Bottle: II. Non-Anthocyanin Phenolic Compounds. *Eur. Food Res. Technol.* **2005**, *220*, 331–340, doi:10.1007/s00217-004-1109-9.
 86. [Moutounet](#), M.; [Mazauric](#), J-P. L'oxygène dissous dans les vins. *Revue française d'oenologie.* **2001**, *186*, 12-15.
 87. Nawaz, H.; Shi, J.; Mittal, G.S.; Kakuda, Y. Extraction of Polyphenols from Grape Seeds and Concentration by Ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *48*, 176–181, doi:10.1016/j.seppur.2005.07.006.
 88. Näykki, T.; Jalukse, L.; Helm, I.; Leito, I. Dissolved Oxygen Concentration Interlaboratory Comparison: What Can We Learn? *Water (Basel)* **2013**, *5*, 420–442, doi:10.3390/w5020420.
 89. Nevares I.; González C.; Bausela I.; González A. del Álamo-Sanza M. Efecto del etanol, azúcar y polifenoles en medidas de oxígeno disuelto en vinos. XXXV Jornadas de Viticultura y Enología de Tierra de Barros, Universidad de Valladolid, **2013**, 117.
 90. Nevares, I.; del Álamo-Sanza, M. Measurement of Dissolved Oxygen during Red Wines Tank Aging with Chips and Micro-Oxygenation. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *621*, 68–78, doi:10.1016/j.aca.2007.11.042.
 91. Nevares, I.; Fernández-Díaz, A.; del Álamo-Sanza, M. Characterization and Control of Hidden Micro-Oxygenation in the Winery: Wine Racking. *Foods* **2021**, *10*, 386, doi:10.3390/foods10020386.
 92. Nevares, I.; Martínez-Martínez, V.; Martínez-Gil, A.; Martín, R.; Laurie, V.F.; del Álamo-Sanza, M. On-Line Monitoring of Oxygen as a Method to Qualify the Oxygen Consumption Rate of Wines. *Food Chem.* **2017**, *229*, 588–596, doi:10.1016/j.foodchem.2017.02.105.

93. Oberholster, A.; Elmendorf, B.L.; Lerno, L.A.; King, E.S.; Heymann, H.; Breneman, C.E.; Boulton, R.B. Barrel Maturation, Oak Alternatives and Micro-Oxygenation: Influence on Red Wine Aging and Quality. *Food Chem.* **2015**, *173*, 1250–1258, doi:10.1016/j.foodchem.2014.10.043.
94. Oliveira, C.M.; Barros, A.S.; Silva Ferreira, A.C.; Silva, A.M.S. Influence of the Temperature and Oxygen Exposure in Red Port Wine: A Kinetic Approach. *Food Res. Int.* **2015**, *75*, 337–347, doi:10.1016/j.foodres.2015.06.024.
95. Oliveira, C.M.; Ferreira, A.C.S.; De Freitas, V.; Silva, A.M.S. Oxidation Mechanisms Occurring in Wines. *Food Res. Int.* **2011**, *44*, 1115–1126, doi:10.1016/j.foodres.2011.03.050.
96. Oliveira, C.M.; Silva Ferreira, A.C.; Guedes de Pinho, P.; Hogg, T.A. Development of a Potentiometric Method to Measure the Resistance to Oxidation of White Wines and the Antioxidant Power of Their Constituents. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 2121–2124, doi:10.1021/jf0112015.
97. Oliveira, J.; Azevedo, J.; Silva, A.M.S.; Teixeira, N.; Cruz, L.; Mateus, N.; de Freitas, V. Pyranoanthocyanin Dimers: A New Family of Turquoise Blue Anthocyanin-Derived Pigments Found in Port Wine. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 5154–5159, doi:10.1021/jf9044414.
98. Ough, C.S. Some effects of temperature and SO₂ on wine during simulated transport or storage. *Am. J. Enol. Vitic.* **1985**, *36*:18-22
99. Parish, M.; Wollan, D.; Paul, R. Micro-oxygenation—A review. *Aust. N.Z. Grapegrow. Winemak.* **2000**, *438a*, 47–50 Parish, M., Wollan, D., and Paul, R. (2000) Micro-oxygenation – a review. *Aust. NZ Grapegrower Win.*, *438*, 47–50.
100. Parpinello, G.P.; Plumejeau, F.; Maury, C.; Versari, A. Effect of Micro-oxygenation on Sensory Characteristics and Consumer Preference of Cabernet Sauvignon Wine. *J. Sci. Food Agric.* **2012**, *92*, 1238–1244, doi:10.1002/jsfa.4688.
101. Parsamanesh, N.; Asghari, A.; Sardari, S.; Tasbandi, A.; Jamialahmadi, T.; Xu, S.; Sahebkar, A. Resveratrol and Endothelial Function: A Literature Review. *Pharmacol. Res.* **2021**, *170*, 105725, doi:10.1016/j.phrs.2021.105725.
102. Pérez-Magariño, S.; González-San José, M.L. Evolution of Flavanols, Anthocyanins, and Their Derivatives during the Aging of Red Wines Elaborated from Grapes Harvested at Different Stages of Ripening. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1181–1189, doi:10.1021/jf035099i.
103. Pisoschi, A.M.; Pop, A. The Role of Antioxidants in the Chemistry of Oxidative Stress: A Review. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 55–74, doi:10.1016/j.ejmech.2015.04.040.
104. PPT - Tecnología Óptica Para La Medición de Oxígeno Disuelto OD. PowerPoint Presentation - ID:3362717 Available online: <https://www.slideserve.com/tamal/tecnologia-a-ptica-para-la-medici-n-de-oxigeno-disuelto-od> (accessed on 2 March 2024).
105. Prat-García, S.; Nevares, I.; Martínez-Martínez, V.; del Alamo-Sanza, M. Customized Oxygenation Barrels as a New Strategy for Controlled Wine Aging. *Food Res. Int.* **2020**, *131*, 108982, doi:10.1016/j.foodres.2020.108982.

106. Puértolas, E.; Saldaña, G.; Condón, S.; Álvarez, I.; Raso, J. Evolution of Polyphenolic Compounds in Red Wine from Cabernet Sauvignon Grapes Processed by Pulsed Electric Fields during Aging in Bottle. *Food Chem.* **2010**, *119*, 1063–1070, doi:10.1016/j.foodchem.2009.08.018.
107. Rankine, B. C.; Pocock, K. F. Influence of Yeast Strains on Binding of Sulphur Dioxide in Wines, and on Its Formation during Fermentation. *J. Sci. Food Agric* **1969**, *20*, 104–109.
108. Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radic. Biol. Med.* **1999**, *26*, 1231–1237, doi:10.1016/s0891-5849(98)00315-3.
109. Ren, B.; Kwah, M.X.-Y.; Liu, C.; Ma, Z.; Shanmugam, M.K.; Ding, L.; Xiang, X.; Ho, P.C.-L.; Wang, L.; Ong, P.S.; et al. Resveratrol for Cancer Therapy: Challenges and Future Perspectives. *Cancer Lett.* **2021**, *515*, 63–72, doi:10.1016/j.canlet.2021.05.001.
110. Ribéreau-Gayon, J. Contribution à l'étude des oxidations et réductions dans les vins. Application à l'étude de vieillissement et des casses. **1933**, 213, Thèse, Delmas Bordeaux.
111. Ribéreau-Gayon, P. Le Dosage Des Composés Phénoliques Totaux Dans Les Vins Rouges. *Chimique Analytique* **1970**, *52*, 627–631.
112. Ribereau-Gayon, P.; Dubourdiou, D.; Doneche, B.; Lonvaud, A. The Microbiology of Winemaking and Vinifications; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2000**; Vol. 1.
113. Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdiou, D. Handbook of Enology The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments; Wiley: Chichester, U.K, **2006**.
114. Ricci, A.; Parpinello, G.P.; Versari, A. Modelling the Evolution of Oxidative Browning during Storage of White Wines: Effects of Packaging and Closures. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2017**, *52*, 472–479, doi:10.1111/ijfs.13303.
115. Rivero-Pérez, M.D.; González-Sanjosé, M.L.; Muñoz, P.; Pérez-Magariño, S. Antioxidant Profile of Red-Single Variety Wines Microoxygenated before Malolactic Fermentation. *Food Chem.* **2008**, *111*, 1004–1011, doi:10.1016/j.foodchem.2008.04.066.
116. Robinson A.L.; Mueller, M.; Heymann, H.; Ebeler, S.E.; Boss, P.K.; Solomon, P.S.; Trengove, R.D. Effect of Simulated Shipping Conditions on Sensory Attributes and Volatile Composition of Commercial White and Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **2010**, *61*, 337–347, doi:10.5344/ajev.2010.61.3.337.
117. Rosenfeld, E.; Beauvoit, B.; Blondin, B.; Salmon, J.-M. Oxygen Consumption by Anaerobic *Saccharomyces Cerevisiae* under Enological Conditions: Effect on Fermentation Kinetics. *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 113–121, doi:10.1128/aem.69.1.113-121.2003.
118. Roth, T.P. *Ruthenium (II) Diimine Complexes for Luminescence-Based Oxygen Sensors and Impedance Spectroscopy of Nitrogen Dioxide-Sensitive Polymeric Membranes*; **2000**.
119. Rousseva, M.; Kontoudakis, N.; Schmidtke, L.M.; Scollary, G.R.; Clark, A.C. Impact of Wine Production on the Fractionation of Copper and Iron in Chardonnay

- Wine: Implications for Oxygen Consumption. *Food Chem.* **2016**, 203, 440–447, doi:10.1016/j.foodchem.2016.02.081.
120. Rustioni, L.; Bedgood, D.R., Jr; Failla, O.; Prenzler, P.D.; Robards, K. Copigmentation and Anti-Copigmentation in Grape Extracts Studied by Spectrophotometry and Post-Column-Reaction HPLC. *Food Chem.* **2012**, 132, 2194–2201, doi:10.1016/j.foodchem.2011.12.058.
 121. Sáenz-Navajas, M.-P.; Tena, M.T.; Fernández-Zurbano, P. Study of Hydroxycinnamic Acids and Malvidin 3-Monoglucoside Derivatives Using Capillary Zone Electrophoresis and Ultra-Performance Liquid Chromatography. *Food Chem.* **2009**, 115, 766–774, doi:10.1016/j.foodchem.2008.12.072.
 122. Salmon, J.-M. Interactions between Yeast, Oxygen and Polyphenols during Alcoholic Fermentations: Practical Implications. *Lebenson. Wiss. Technol.* **2006**, 39, 959–965, doi:10.1016/j.lwt.2005.11.005.
 123. Sánchez-Gómez, R.; del Alamo-Sanza, M.; Martínez-Martínez, V.; Nevares, I. Study of the Role of Oxygen in the Evolution of Red Wine Colour under Different Ageing Conditions in Barrels and Bottles. *Food Chem.* **2020**, 328, 127040, doi:10.1016/j.foodchem.2020.127040.
 124. Sánchez-Gómez, R.; Nevares, I.; Martínez-Gil, A.; del Alamo-Sanza, M. Oxygen Consumption by Red Wines under Different Micro-Oxygenation Strategies and Q. Pyrenaica Chips. Effects on Color and Phenolic Characteristics. *Beverages* **2018**, 4, 69, doi:10.3390/beverages4030069.
 125. Sánchez-Iglesias, M.; González-Sanjosé, M.L.; Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; González-Huerta, C. Effect of Micro-Oxygenation and Wood Type on the Phenolic Composition and Color of an Aged Red Wine. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, 57, 11498–11509, doi:10.1021/jf902173d.
 126. Santos-Buelga, C. Substancias polifenólicas y color del vino tinto. En *Enología avui*, Ed. A. Mas. Facultat d'Enologia, Tarragona, **2001**, 29-37.
 127. Schneider, V. Must Hyperoxidation: A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* **1998**, 49, 65–73, doi:10.5344/ajev.1998.49.1.65.
 128. Silva Ferreira, A.C.; Guedes de Pinho, P.; Rodrigues, P.; Hogg, T. Kinetics of Oxidative Degradation of White Wines and How They Are Affected by Selected Technological Parameters. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 5919–5924, doi:10.1021/jf0115847.
 129. Silva Ferreira, A.C.; Hogg, T.; Guedes de Pinho, P. Identification of Key Odorants Related to the Typical Aroma of Oxidation-Spoiled White Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2003a**, 51, 1377–1381, doi:10.1021/jf025847o.
 130. Silva Ferreira, A.C.; Oliveira, C.; Hogg, T.; Guedes de Pinho, P. Relationship between Potentiometric Measurements, Sensorial Analysis, and Some Substances Responsible for Aroma Degradation of White Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2003b**, 51, 4668–4672, doi:10.1021/jf034217z.
 131. Silva, M.A.; Julien, M.; Jourdes, M.; Teissedre, P.-L. Impact of Closures on Wine Post-Bottling Development: A Review. *Eur. Food Res. Technol.* **2011**, 233, 905–914, doi:10.1007/s00217-011-1603-9.

132. Singleton, V. L. Survey of Wine Ageing Reactions. In especially with oxygen Proceedings of the ASEV 50th Anniversary Annual Meeting; American Society for Enology and Viticulture: Davis, California, **2000**, 323–336.
133. Singleton, V.L. Oxygen with Phenols and Related Reactions in Musts, Wines, and Model Systems: Observations and Practical Implications. *Am. J. Enol. Vitic.* **1987**, *38*, 69–77, doi:10.5344/ajev.1987.38.1.69.
134. Sioumis, N.; Kallithraka, S.; Makris, D.P.; Kefalas, P. Kinetics of Browning Onset in White Wines: Influence of Principal Redox-Active Polyphenols and Impact on the Reducing Capacity. *Food Chem.* **2006**, *94*, 98–104, doi:10.1016/j.foodchem.2004.10.059.
135. Smith, P.A.; McRae, J.M.; Bindon, K.A. Impact of Winemaking Practices on the Concentration and Composition of Tannins in Red Wine: Impact of Winemaking Practices on Tannins. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2015**, *21*, 601–614, doi:10.1111/ajgw.12188.
136. Suárez-Medina, K.; Coy-Barrera, E. Diversidad de Los Compuestos Orgánicos Bioactivos de Origen Natural: Una Singularidad Manifestada Por La Plasticidad En El Metabolismo Secundario. *Rev. Fac. Cienc. Básicas* **2016**, *12*, 252–269, doi:10.18359/rfcb.2031.
137. Sun, B.; Barradas, T.; Leandro, C.; Santos, C.; Spranger, I. Formation of New Stable Pigments from Condensation Reaction between Malvidin 3-Glucoside and (–)-Epicatechin Mediated by Acetaldehyde: Effect of Tartaric Acid Concentration. *Food Chem.* **2008**, *110*, 344–351, doi:10.1016/j.foodchem.2008.02.009.
138. Tariba, B. Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes. *Biol. Trace Elem. Res.* **2011**, *144*, 143–156, doi:10.1007/s12011-011-9052-7.
139. Tarko, T.; Duda-Chodak, A.; Sroka, P.; Siuta, M. The Impact of Oxygen at Various Stages of Vinification on the Chemical Composition and the Antioxidant and Sensory Properties of White and Red Wines. *Int. J. Food Sci.* **2020**, *27*, 7902974.
140. Thoo, Y.Y.; Ho, S.K.; Liang, J.Y.; Ho, C.W.; Tan, C.P. Effects of Binary Solvent Extraction System, Extraction Time and Extraction Temperature on Phenolic Antioxidants and Antioxidant Capacity from Mengkudu (*Morinda Citrifolia*). *Food Chem.* **2010**, *120*, 290–295, doi:10.1016/j.foodchem.2009.09.064.
141. Tromp A, Klerk C.A. (1988) Effect of copperoxychloride on the fermentation of must and wine quality. *S Afr J Enol Vitic*, **1988**, *9*:31–36
142. Trouillas, P.; Sancho-García, J.C.; De Freitas, V.; Gierschner, J.; Otyepka, M.; Dangles, O. Stabilizing and Modulating Color by Copigmentation: Insights from Theory and Experiment. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4937–4982, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00507.
143. Tseng, K.-C.; Chang, H.-M.; Wu, J.S.-B. Degradation Kinetics of Anthocyanin in Ethanolic Solutions. *J. Food Process. Preserv.* **2006**, *30*, 503–514, doi:10.1111/j.1745-4549.2006.00083.x.
144. Ugliano, M. Oxygen Contribution to Wine Aroma Evolution during Bottle Aging. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6125–6136, doi:10.1021/jf400810v.

145. Vaimakis, V. Must Oxygenation Together with Glutathione Addition in the Oxidation of White Wine. *Food Chem.* **1996**, *57*, 419–422, doi:10.1016/0308-8146(95)00244-8.
146. Vázquez, J.; Grillitsch, K.; Daum, G.; Mas, A.; Beltran, G.; Torija, M.J. The Role of the Membrane Lipid Composition in the Oxidative Stress Tolerance of Different Wine Yeasts. *Food Microbiol.* **2019**, *78*, 143–154, doi:10.1016/j.fm.2018.10.001.
147. Vidal, J. C.; Boulet, J. C.; Moutounet, M. Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 2ème partie. *Revue Française d'oenologie*, **2003**, 201, 32-34,36-38.
148. Vidal, J.C.; Dufourcq, T.; Boulet, J.C.; Moutounet, M. Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 1ère partie. *Rev. Française Oenol.* **2001**, 190, 24–31.
149. Vidal, S.; Aagaard, O. Oxygen management during vinification and storage of Shiraz wine. *Wine Industry Journal.* **2008**, 23. <http://www.winebiz.com.au>
150. Waterhouse, A.L.; Laurie, V.F. Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* **2006**, *57*, 306–313, doi:10.5344/ajev.2006.57.3.306.
151. Waterhouse, A.L.; Sacks, G.L.; Jeffery, D.W. *Understanding Wine Chemistry*; John Wiley & Sons, **2016**.
152. Wildenradt, H.L.; Singleton, V.L. The Production of Aldehydes as a Result of Oxidation of Polyphenolic Compounds and Its Relation to Wine Aging. *Am. J. Enol. Vitic.* **1974**, *25*, 119–126, doi:10.5344/ajev.1974.25.2.119.
153. Wirth, J.; Morel-Salmi, C.; Souquet, J.M.; Dieval, J.B.; Aagaard, O.; Vidal, S.; Fulcrand, H.; Cheynier, V. The Impact of Oxygen Exposure before and after Bottling on the Polyphenolic Composition of Red Wines. *Food Chem.* **2010**, *123*, 107–116, doi:10.1016/j.foodchem.2010.04.008.
154. Wu, S.-X.; Xiong, R.-G.; Huang, S.-Y.; Zhou, D.-D.; Saimaiti, A.; Zhao, C.-N.; Shang, A.; Zhang, Y.-J.; Gan, R.-Y.; Li, H.-B. Effects and Mechanisms of Resveratrol for Prevention and Management of Cancers: An Updated Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2023**, *63*, 12422–12440, doi:10.1080/10408398.2022.2101428.
155. Yan, G.; Zhang, B.; Joseph, L.; Waterhouse, A.L. Effects of Initial Oxygenation on Chemical and Aromatic Composition of Wine in Mixed Starters of *Hanseniaspora Vineae* and *Saccharomyces Cerevisiae*. *Food Microbiol.* **2020**, *90*, 103460, doi:10.1016/j.fm.2020.103460.
156. Yokoi, H.; Mitani, T.; Mori, Y.; Kawata, S. Complex Formation between Iron(III) and Tartaric and Citric Acids in a Wide pH Range 1 to 13 as Studied by Magnetic Susceptibility Measurements. *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 281–284, doi:10.1246/cl.1994.281.g
157. Zamora, F. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. 21-22. AMV. Ediciones, Madrid, **2003**.
158. Zamora, F. *La química del color del vino*. Acenología; Ed. Rubes Editorial, S.L. y Asociación Catalana de Enólogos (ACE), **2013**, disponible on line: https://www.acenologia.com/quimica_color_vino_cienc1213/ (accessed on 14 March 2024).

159. Zhang, W.; Tang, R.; Ba, G.; Li, M.; Lin, H. Anti-Allergic and Anti-Inflammatory Effects of Resveratrol via Inhibiting TXNIP-Oxidative Stress Pathway in a Mouse Model of Allergic Rhinitis. *World Allergy Organ. J.* **2020**, *13*, 100473, doi:10.1016/j.waojou.2020.100473.
160. Zoecklein, B.W.; Fugelsang, K.C.; Gump, B.H.; Nury, F.S. *Análisis y producción de vino*. Chapman & Hall, Londres, **1995**.
161. Zúñiga, M.C.; Pérez-Roa, R.E.; Olea-Azar, C.; Laurie, V.F.; Agosin, E. Contribution of Metals, Sulfur-Dioxide and Phenolic Compounds to the Antioxidant Capacity of Carménère Wines. *J. Food Compos. Anal.* **2014**, *35*, 37–43, doi:10.1016/j.jfca.2014.04.003.